



# Mécanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures à nanofils de ZnO pour les LED

Guillaume Perillat-Merceroz Perillat-Merceroz

## ► To cite this version:

Guillaume Perillat-Merceroz Perillat-Merceroz. Mécanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures à nanofils de ZnO pour les LED. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI053 . tel-00673255

**HAL Id: tel-00673255**

**<https://theses.hal.science/tel-00673255>**

Submitted on 5 Mar 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Guillaume PERILLAT-MERCEROZ**

Thèse dirigée par **Guy FEUILLET**

préparée au sein du **CEA LETI et INAC**  
dans le cadre de l'école doctorale ingénierie - matériaux,  
mécanique, énergétique, environnement, procédés,  
production (I-MEP2)

# Mécanismes de croissance et défauts cristallins dans les structures à nanofils de ZnO pour les LED

Thèse soutenue publiquement le **08/11/2011**,  
devant le jury composé de :

**Dr Henri MARIETTE**

Directeur de recherche au CNRS-NPSC à Grenoble, Président

**Dr Frank GLAS**

Directeur de recherche au CNRS-LPN à Marcoussis, Rapporteur

**Dr Philippe VENEGUES**

Ingénieur de recherche au CNRS-CHREA à Sophia Antipolis, Rapporteur

**Pr Pierre GALTIER**

Professeur à l'université de Versailles Saint-Quentin, Examineur

**Pr Nicolas GRANDJEAN**

Professeur à l'école polytechnique fédérale de Lausanne, Examineur

**Dr Pierre-Henri JOUNEAU**

Ingénieur de recherche au CEA-INAC à Grenoble, Encadrant de thèse

**Dr Guy FEUILLET**

Directeur de recherche au CEA-LETI à Grenoble, Directeur de thèse





# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>7</b>
<b>Acronymes</b>	<b>9</b>
<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 ZnO pour l'éclairage à l'état solide</b>	<b>15</b>
1.1 Enjeux de l'éclairage par LED . . . . .	16
1.1.1 Enjeux écologiques . . . . .	16
1.1.2 Enjeux économiques . . . . .	17
1.1.3 Enjeux pour la santé . . . . .	18
1.2 LED pour l'éclairage blanc . . . . .	18
1.2.1 Principe d'une LED . . . . .	18
1.2.2 Technologies des LED blanches . . . . .	21
1.2.3 Limites actuelles de l'éclairage par LED . . . . .	23
1.3 ZnO pour les LED . . . . .	24
1.3.1 Atouts de ZnO . . . . .	24
1.3.2 Faiblesses de ZnO . . . . .	32
1.4 Problématiques . . . . .	37
1.4.1 Mécanismes de croissance des nanofils de ZnO . . . . .	38
1.4.2 Puits quantiques cœur-coquille sur nanofils . . . . .	38
1.4.3 Dopage $p$ par implantation ionique d'azote . . . . .	41
<b>2 MET et cristallographie de ZnO</b>	<b>43</b>
2.1 Préparation des échantillons . . . . .	44
2.1.1 Préparation des échantillons de ZnO massif . . . . .	44
2.1.2 Préparation des échantillons de nanofils . . . . .	47
2.2 Microscopie électronique en transmission (MET) . . . . .	50
2.2.1 Deux ondes et faisceau faible . . . . .	50
2.2.2 Diffraction en faisceau convergent (CBED) . . . . .	53
2.3 Cristallographie de ZnO . . . . .	54
2.3.1 Notation de Miller-Bravais . . . . .	54



2.3.2	Réseau réciproque de la structure hexagonale compacte . . . . .	56
2.3.3	La structure wurtzite de ZnO . . . . .	57
2.3.4	Types de défauts structuraux . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Nanofils et pyramides de ZnO</b>	<b>65</b>
3.1	État de l'art . . . . .	66
3.1.1	Mécanismes de croissance . . . . .	66
3.1.2	Propriétés optiques et structurales . . . . .	69
3.2	Épitaxie en phase vapeur (MOVPE) . . . . .	71
3.3	Mécanismes de croissance des nanostructures de ZnO . . . . .	72
3.3.1	Morphologie . . . . .	72
3.3.2	Rôle de la polarité . . . . .	79
3.3.3	Croissance sélective . . . . .	86
3.3.4	Mécanismes de germination . . . . .	89
3.4	Comparaison avec les nanostructures de GaN . . . . .	94
3.4.1	État de l'art . . . . .	94
3.4.2	Polarité des nanostructures de GaN . . . . .	95
3.4.3	Comparaison avec ZnO . . . . .	98
3.5	Mécanismes d'élimination des dislocations . . . . .	101
3.5.1	État de l'art . . . . .	102
3.5.2	Absence de défauts structuraux dans les nanofils . . . . .	102
3.5.3	Courbure des dislocations entre les pyramides et la couche . . . . .	103
3.5.4	Courbure des dislocations sur les surfaces libres des pyramides . . . . .	106
3.5.5	Annihilation des dislocations par paires . . . . .	107
3.5.6	Synthèse . . . . .	108
3.6	Propriétés optiques des nanofils . . . . .	111
<b>4</b>	<b>Hétéro-structures sur nanofils</b>	<b>117</b>
4.1	État de l'art : nanofils ZnO à puits quantiques . . . . .	119
4.2	Détails expérimentaux . . . . .	119
4.3	Morphologie des structures cœur-coquille . . . . .	121
4.4	Corrélation rendement / défauts selon la composition . . . . .	123
4.5	Relaxation des contraintes . . . . .	126
4.5.1	Cas des hétéro-structures en couches minces . . . . .	126
4.5.2	Cas des hétéro-structures à nanofils . . . . .	130
4.5.3	Nanofil à multi-puits cœur-coquille ZnO/ZnMgO . . . . .	135
4.5.4	Discussion et perspectives . . . . .	140
<b>5</b>	<b>Dopage de ZnO par implantation d'azote</b>	<b>145</b>
5.1	État de l'art . . . . .	147
5.1.1	Dopage azote . . . . .	147

5.1.2	Défauts d'implantation . . . . .	149
5.2	Implantation de ZnO massif . . . . .	150
5.2.1	Détails expérimentaux . . . . .	151
5.2.2	Profils de concentration N, Zn et O . . . . .	151
5.2.3	Défauts cristallins avant et après recuit . . . . .	154
5.2.4	Déformation mesurée par diffraction de rayons X . . . . .	163
5.2.5	Propriétés optiques et électriques . . . . .	165
5.2.6	Résumé et perspectives . . . . .	168
5.3	Implantation de nanofils de ZnO . . . . .	169
5.3.1	État de l'art . . . . .	170
5.3.2	Détails expérimentaux . . . . .	171
5.3.3	Guérison des défauts structuraux avec le recuit . . . . .	171
5.3.4	Évolution des propriétés optiques avec le recuit . . . . .	174
5.3.5	Comparaison avec les nanofils non implantés et recuits . . . . .	176
<b>Conclusion</b>		<b>179</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>185</b>
<b>Publications</b>		<b>217</b>
<b>Résumé / Abstract</b>		<b>219</b>



# Remerciements

Et voilà, déjà le temps des remerciements : 3 ans et demi à Grenoble se sont écoulés, avec le stage de M2 et la thèse.

Mes remerciements vont d'abord aux membres du jury. Je remercie Frank Glas et Philippe Vénégues pour avoir été rapporteurs de ma thèse, Pierre Galtier et Nicolas Grandjean pour avoir été examinateurs de ma thèse, et Henri Mariette pour avoir présidé le jury.

Merci aux chefs de laboratoire et de service du CEA pour m'avoir accueilli : Alain Million et Raymond Boch côté LETI, Pascale Bayle-Guillemaud et Jean-Michel Gérard côté INAC. Merci à François Levy pour avoir géré le projet "Carnot éclairage" du LETI.

Un grand merci à Guy, qui a dirigé cette thèse avec passion. J'ai beaucoup apprécié la culture scientifique de mon directeur de thèse, ainsi que les discussions politiques.

Merci à PH pour m'avoir initié à la microscopie, et pour les relectures diverses. Merci à Laure Guétaz et à Guy pour m'avoir expliqué la microscopie de grand-père (faisceau faible, 2 ondes), merci à Jean-Luc Rouvière pour m'avoir montré la technique CBED, merci à Armand Béché pour les coups de main sur le titan et merci à David Cooper pour m'avoir initié au FIB et pour les tentatives d'holographie.

Pour la préparation d'échantillons, merci à Violaine Salvador qui m'a appris les rudiments, à Phillippe Vénégues et Jean-Michel Chauveau du CHREA pour les spécificités sur ZnO, à Hanako Okuno l'experte du tripod, à Martien Den Hertog pour les prépas de nanofils qui ont été cruciales pour cette thèse ! Et bien sûr Denis Venet pour faire tourner le labo au quotidien.

Merci aux collègues pour toutes les manip : Robin Thierry pour la croissance de superbes échantillons de nanofils, la PL et la CL sur ces nanofils, Pierre Ferret et Mathieu Lafossas pour s'occuper de la MOVPE, Pascal Marotel pour la PL, Stéphane Brochen pour les mesures électriques, Anne-Laure Bavencove même si elle n'a pas choisi le matériau du futur, Patrice Gergaud, Alban Jonchère et Belkhiri Kaouache pour les mesures DRX, Jean-Louis Santailler pour faire croître les substrats avec Rémi Obrecht, Carole Granier pour gérer sans faille le planning des échantillons implantés, Jérémy Merlin pour le polissage "M23", Eddy Latu-Romain pour la collaboration sur les effets de surface dans les nanofils, Fabrice Donatini pour la CL, Eric Gautier pour les prépas FIB, Olivier Renault et Thibaut Bénéfice pour les mesures XPS, François Pierre pour les mesures RBS, Vin-

cent Delhaye et François Aussenac pour m'avoir ouvert l'accès au microscope Tecnai, Xiaojun Chen, Christophe Durand et Joël Eymery pour la collaboration fructueuse sur les nanofils de GaN, Vincent Consonni pour les discussions intéressantes sur la croissance des nanofils.

Merci pour avoir partagé mon bureau dans la bonne humeur à Christophe Arm, Hanako Okuno, Thibaut Denneulin, Eric Prestat, Yannick Martin, Stéphane Brochen. Merci aux collègues microscopistes de la PFNC, aux collègues du M23 et du LMS pour la bonne ambiance. Merci aussi à Véronique Rouchon pour tout ce qui concernait l'administration.

Merci au nombreux public qui a assisté à ma soutenance : c'était la première fois que je faisais salle comble !

Merci à Chloé, Damien, Marion, Nico, Cédric, Clémence and co pour les soirées rouge-fromage-confit-foie-gras-frites-bière-cacahuètes-ail-en-chemise.

Merci aux grimpeurs qui ont reçu 150 mails avec pour Objet : Grimper ce mardi.

Merci à tous ceux qui étaient aux manifs.

Merci à la famille et belle-famille qui s'est déplacée en nombre le jour J.

Merci à Cédric pour m'avoir ouvert la voie, merci à Fabien aussi.

Merci à mes parents à qui je dois beaucoup.

Je terminerai en remerciant Elsa, qui m'apporte tant, et en citant ses remerciements de thèse : « Je voudrais aussi remercier le service public au sens large pour sa contribution à l'aboutissement de ce travail. Mon éducation et mes études ont été largement financées par de l'argent public. »

## Acronymes

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Saphir ou alumine
AlGa <sub>N</sub>	Al <sub>x</sub> Ga <sub>(1-x)</sub> N
CBED	<i>Convergent beam electron diffraction</i>
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CL	Cathodoluminescence
CVT	<i>Chemical vapor transport</i>
DAP	<i>Donor acceptor pair</i>
DLTS	<i>Deep level transient spectroscopy</i>
DRX	Diffraction de rayons X
EDX	<i>Energy dispersive X-ray spectrometry</i>
ELO	<i>Epitaxial lateral overgrowth</i>
FIB	<i>Focused ion beam</i>
HAADF	<i>High-angle annular dark field</i>
INAC	Institut nanosciences et cryogénie
InGa <sub>N</sub>	In <sub>x</sub> Ga <sub>(1-x)</sub> N
ID	Inversion de domaine
IQE	<i>Internal quantum efficiency</i>
I-V	Intensité-tension (courbes intensité-tension)
LED	<i>Light-emitting diodes</i>
LETI	Laboratoire d'électronique et des technologies de l'information
MBE	<i>Molecular beam epitaxy</i>
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MIS	Métal isolant semi-conducteur
MOVPE	<i>Metal organic vapor phase epitaxy</i>
RBS	<i>Rutherford backscattering spectrometry</i>
RVB	Rouge vert bleu
SIMS	<i>Secondary ion mass spectrometry</i>
STEM	<i>Scanning transmission electron microscopy</i>
UV	Ultra-violet
XAFS	<i>X-ray absorption fine structure</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
ZnCdO	Zn <sub>(1-x)</sub> Cd <sub>x</sub> O
ZnMgO	Zn <sub>(1-x)</sub> Mg <sub>x</sub> O



# Introduction

Cette thèse s'inscrit dans un projet du CEA-LETI (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives - Laboratoire d'électronique et des technologies de l'information) visant à développer de nouvelles technologies de LED (diodes électroluminescentes) pour l'éclairage à l'état solide. Actuellement, l'éclairage se fait par des ampoules à incandescence ou des ampoules fluo-compactes, voire par des lampes à pétrole dans les pays en voie de développement. Les lampes à pétrole et les ampoules à incandescence sont très peu économes en énergie. Les ampoules fluo-compactes sont elles relativement efficaces, mais leur rendement de 20 % ne devrait pas s'améliorer drastiquement dans les années futures. De plus, ces ampoules contiennent du mercure, très toxique, ce qui pose des problèmes de recyclage. Actuellement, les LED blanches sont utilisées notamment pour les écrans plats, les lampes frontales, mais très peu pour l'éclairage domestique notamment à cause de leur coût et de la lumière émise qui est trop froide. A condition de dépasser leurs limites actuelles, les LED pourraient dans un futur proche supplanter les ampoules fluo-compactes. Le développement des LED est motivé à la fois par des raisons économiques (le marché de l'éclairage domestique est très important) et par des raisons écologiques (la consommation d'électricité due à l'éclairage produit des gaz à effet de serre). Cependant il faut noter que les gains d'efficacité attendus pourraient être compensés par de nouvelles utilisations de l'éclairage.

Actuellement, les LED sont faites de puits quantiques d'InGaN dans des couches de GaN, déposées sur un substrat de saphir. L'hétéro-épitaxie produit de nombreuses dislocations qui nuisent au rendement de la LED en piégeant les porteurs de charges de manière non radiative. Malgré ces défauts, la LED reste assez efficace grâce à un confinement des porteurs de charges à l'intérieur des puits, par un mécanisme spécifique à l'alliage d'InGaN peu concentré en indium. La LED produit une lumière bleue : couplée avec une LED rouge et une LED verte, on pourrait obtenir une lumière blanche, mais il n'y a pas aujourd'hui de LED émettant dans le vert avec un bon rendement. La LED bleue est donc couplée avec un luminophore jaune ce qui donne une lumière blanche froide. Une autre approche pour faire du blanc avec un meilleur rendu de couleur est l'utilisation d'une LED émettant dans le proche ultra-violet (UV) couplée avec des luminophores émettant dans le rouge, le vert et le bleu (RVB), ce qui donnerait un blanc plus chaud. Des puits quantiques de GaN dans AlGaIn sur un substrat de saphir sont une possibilité, mais là



encore de nombreux défauts dus à l'absence de substrat adapté limitent le rendement.

Dans ce contexte, le dispositif visé à terme par notre équipe est la fabrication d'une LED avec des puits quantiques de ZnO dans ZnMgO émettant dans l'UV, et couplée avec des luminophores RVB. Le projet du LETI, financé sur quatre ans, a englobé l'élaboration de substrats de ZnO, le dépôt de couches minces et de nanofils par épitaxie en phase vapeur, l'étude du dopage  $p$ , et l'intégration du matériau dans des LED. En lien avec ce projet, ce travail de thèse a porté sur des problématiques liées à la fabrication d'une LED à base de nanofils de ZnO. Les nanofils de ZnO peuvent croître sur des substrats conducteurs ou semi-conducteurs de grandes dimensions et bon marché (métal, silicium). Du fait de leur rapport de forme, une bonne qualité cristalline est attendue malgré le désaccord de maille avec l'hétéro-substrat : c'est un avantage par rapport aux couches minces. D'autre part, la disponibilité de substrats semi-conducteur de ZnO permet une croissance plus facile, mais ceux-ci sont plus onéreux. De grandes surfaces de puits quantiques non polaires peuvent être élaborés sur ces nanofils. Cependant, l'absence d'un dopage  $p$  de bonne qualité et reproductible a constitué jusqu'à présent une limite à l'utilisation de ZnO pour fabriquer des LED. Dans ce cadre, trois problématiques seront étudiées dans ce mémoire : les mécanismes de croissance des nanofils, la relaxation des contraintes dans les hétéro-structures à puits quantiques cœur-coquille sur ces nanofils et son influence sur les propriétés optiques, et enfin le dopage  $p$  par implantation ionique. La technique de caractérisation utilisée principalement est la microscopie électronique en transmission (MET), en collaboration avec le laboratoire LEMMA (Laboratoire d'étude des matériaux par microscopie avancée) du CEA INAC (Institut nanosciences et cryogénie).

La thèse est divisée en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous détaillerons le contexte de la thèse en présentant les enjeux de l'éclairage par LED et le principe de fonctionnement des LED blanches. Puis nous présenterons les propriétés de ZnO qui en font un matériau prometteur pour l'éclairage par LED, et enfin nous préciserons les problématiques étudiées dans la thèse.
- Dans le second chapitre, nous présenterons les méthodes de préparation des échantillons pour la MET utilisées dans cette thèse, ainsi que quelques éléments sur les techniques de MET utilisées et la cristallographie de ZnO.
- Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons d'abord au mécanisme de croissance des nanofils sur substrat de saphir et de ZnO, en insistant sur le rôle clé de la polarité cristalline. Nous comparerons avec la croissance des nanofils de GaN. Puis nous verrons quels sont les mécanismes d'élimination des dislocations qui permettent d'obtenir des nanofils de ZnO sans défauts lors de la croissance sur saphir. Nous corrélons ces bonnes propriétés structurales avec les propriétés optiques des nanofils.
- Dans le quatrième chapitre, nous utiliserons ces nanofils de bonne qualité structurale et optique pour élaborer des hétéro-structures à puits quantiques cœur-coquille,

comprenant des barrières de potentiel en ZnMgO et des puits de ZnO. La teneur en magnésium a été optimisée pour éviter la génération de dislocations dues au désaccord de maille. Nous corrélons les propriétés structurales observées avec le rendement quantique interne mesuré par photo-luminescence. Enfin, nous nous intéresserons aux mécanismes de relaxation des contraintes par glissement de dislocations dans la structure cœur-coquille.

- Dans le cinquième chapitre, nous étudierons l'implantation ionique d'azote dans les nanofils de ZnO en vue de leur dopage  $p$ , en nous référant à un travail préliminaire effectué sur les substrats de ZnO implantés. Nous caractériserons les défauts créés par l'implantation, et étudierons leur élimination partielle avec le recuit. Nous examinerons aussi par photo-luminescence l'activation des accepteurs en fonction de la température.

Nous terminerons par un bilan de nos résultats et des perspectives sur les LED à base de nanofils de ZnO.



# Chapitre 1

## ZnO pour l'éclairage à l'état solide

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Enjeux de l'éclairage par LED</b>	<b>16</b>
1.1.1	Enjeux écologiques	16
1.1.2	Enjeux économiques	17
1.1.3	Enjeux pour la santé	18
<b>1.2</b>	<b>LED pour l'éclairage blanc</b>	<b>18</b>
1.2.1	Principe d'une LED	18
1.2.2	Technologies des LED blanches	21
1.2.3	Limites actuelles de l'éclairage par LED	23
<b>1.3</b>	<b>ZnO pour les LED</b>	<b>24</b>
1.3.1	Atouts de ZnO	24
1.3.2	Faiblesses de ZnO	32
<b>1.4</b>	<b>Problématiques</b>	<b>37</b>
1.4.1	Mécanismes de croissance des nanofils de ZnO	38
1.4.2	Puits quantiques cœur-coquille sur nanofils	38
1.4.3	Dopage $p$ par implantation ionique d'azote	41

---

Nous verrons tout d'abord dans ce chapitre les différents enjeux de l'éclairage par diodes électroluminescentes, les différentes technologies et matériaux utilisés pour la production de LED blanches, ainsi que les verrous actuels des technologies existantes. Nous montrerons ensuite comment l'oxyde de zinc pourrait permettre de débloquent ces verrous grâce à ses propriétés particulières. Dans ce contexte, un projet Carnot a été monté au département d'optronique du CEA LETI avec pour but de développer de nouvelles technologies de diodes électroluminescentes (LED) blanches pour l'éclairage à l'état solide et a englobé notamment l'élaboration de substrats de ZnO, le dépôt de couches minces et de nanofils par épitaxie en phase vapeur, l'étude du dopage  $p$ , et l'intégration du matériau dans des LED. Cette thèse a porté sur les mécanismes de croissance des nanofils, les hétérostructures à puits quantiques sur ces nanofils et le dopage  $p$  par implantation ionique, avec pour outil d'investigation privilégié le microscope électronique en transmission. Ces problématiques ont été définies en lien avec le projet du LETI et seront détaillées à la fin du chapitre.

## 1.1 Enjeux de l'éclairage par LED

Les LED sont déjà largement présentes dans notre vie quotidienne. Les LED, blanches ou de couleur, sont actuellement utilisées pour les indicateurs lumineux, les feux de signalisation, la transmission d'information, l'illumination de panneaux, l'éclairage des téléphones portables, les lampes frontales, les écrans d'ordinateur... Mais on est encore loin de leur utilisation pour l'éclairage domestique et professionnel, car le blanc obtenu est trop froid, et surtout les LED sont beaucoup trop chères. Voyons tout d'abord les enjeux de l'éclairage par LED, qu'ils soient écologiques, économiques ou relatifs à la santé.

### 1.1.1 Enjeux écologiques

Les chiffres rapportés par Humphreys donnent quelques ordres de grandeur pour appréhender les enjeux énergétiques et écologiques de l'éclairage par LED [HUMPHREYS, 2008]. L'éclairage représente environ un cinquième de la consommation d'électricité dans le monde. Or, la production d'électricité est l'une des principales sources d'émissions de gaz à effet de serre. A titre de comparaison, les émissions de gaz à effet de serre induites par l'éclairage représentent 70% de celles liées à l'automobile. Actuellement, l'éclairage se fait dans le monde en majorité par des ampoules à incandescence qui ont un rendement de seulement 5%. Elles sont progressivement remplacées par des ampoules fluo-compactes avec un rendement de 20% (une directive de l'union européenne a plus simplement interdit les ampoules à incandescence). En outre, les lampes à pétrole utilisées dans les pays en voie de développement (encore plus inefficaces que les ampoules à incandescence) représentent 20% des émissions de gaz à effet dues à l'éclairage. Pour les LED, le département de l'énergie américain prévoit un rendement de 80% en 2020

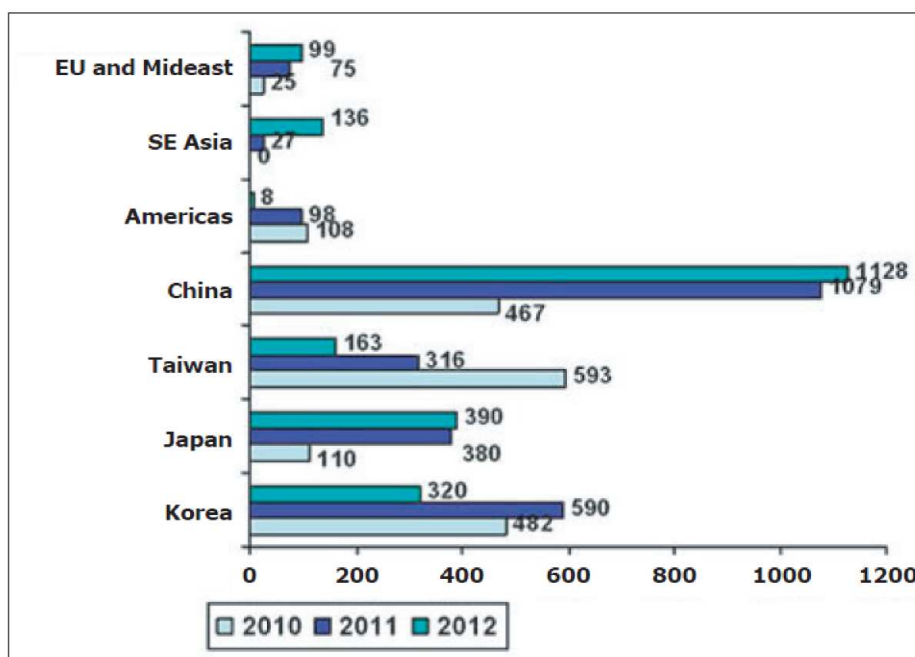


FIGURE 1.1 – Investissements en équipements de production de LED dans le monde en millions de dollars US [SEMICONDUCTOR\_TODAY, 2011b].

[DEPARTMENT\_OF\_ENERGY, 2010] : le gisement d'économies d'énergie est donc très important et justifie les investissements massifs de R&D réalisés à la fois par les États et par les industriels.

Il faut cependant noter que les économies d'électricité potentielles dues aux LED sont généralement chiffrées en supposant que la consommation de lumière par habitant restera constante, ce qui n'est pas du tout évident [ENERZINE.COM, 2010 ; TSAO et al., 2010]. En effet, l'arrivée de nouvelles technologies induit en général de nouveaux usages ou de nouvelles applications. Dans le cas des LED, leur longue durée de vie, leur faible encombrement et leur prix en baisse a déjà permis l'émergence de nouvelles applications telles que l'éclairage esthétique de monuments, les panneaux publicitaires (sur les immeubles, dans le métro...), les éclairages d'ambiance, un éclairage routier plus important et le pommeau de douche qui change de couleur en fonction de la température de l'eau. Les nouveaux usages des LED pourraient ainsi contrebalancer le gain d'efficacité escompté.

### 1.1.2 Enjeux économiques

Le marché des LED est en pleine expansion aujourd'hui, notamment du fait de la production d'écrans plats à rétro-éclairage. Le marché mondial des LED à base de GaN (bleues/vertes) devrait augmenter de 38% en 2011 pour atteindre 10,8 milliards de dollars [SEMICONDUCTOR\_TODAY, 2011a]. Les investissements privés réalisés pour des équipements de fabrication de LED sont conséquents (figure 1.1). Plusieurs milliards

d'euros vont être investis en 2011 et 2012, majoritairement en Asie et notamment en Chine [SEMICONDUCTOR\_TODAY, 2011b]. Avec le développement des LED pour l'éclairage, les marchés seront encore plus importants. La recherche publique investit également massivement dans ce domaine en Asie (Japon, Chine, Corée), aux États-Unis et en Europe. Une présentation plus détaillée des enjeux économiques de l'éclairage par LED est donnée dans la thèse d'Anne-Laure Bavencove (CEA LETI).

### 1.1.3 Enjeux pour la santé

La réduction des émissions de gaz à effet de serre résultant d'une utilisation cohérente des LED aura un effet bénéfique indirect mais important sur la santé. De plus, le remplacement des lampes fluo-compactes par des luminaires à LED permettrait à la fois de réduire les risques de pollution par le mercure contenu dans les lampes fluo-compactes et de s'affranchir des risques potentiels liés aux champs électromagnétiques émis par ce type de lampes. Par contre, un récent rapport de l'agence nationale de sécurité sanitaire (ANSES) s'est intéressé aux effets sanitaires des LED [ANSES, 2010]. Certaines LED blanches présentes sur le marché ont une trop forte proportion de lumière bleue et peuvent en conséquence endommager l'œil humain, particulièrement celui des enfants. Un autre risque de l'éclairage par LED pointé dans ce rapport est l'éblouissement lié au caractère ponctuel de leur surface d'émission. Il est possible par des dispositifs optiques ou des luminaires adaptés de limiter les risques d'éblouissement. Avec des normes adaptées, la mise sur le marché de LED présentant ces risques pourrait être évitée. Cependant, l'adaptation de la norme a souvent du retard par rapport au rythme de l'innovation.

## 1.2 LED pour l'éclairage blanc

Nous n'abordons ici que les LED inorganiques (c'est-à-dire avec des composés chimiques qui ne contiennent pas de carbone). Des développements pour les LED organiques (OLED) sont également en cours [REINEKE et al., 2009], mais le problème de ces LED est pour l'instant l'impossibilité d'avoir à la fois une haute brillance, une longue durée de vie et un bon rendement : le coût du lumen (unité de flux lumineux rapporté à la sensibilité de l'œil) n'est donc pas encore compétitif par rapport aux solutions existantes à base de LED inorganiques.

### 1.2.1 Principe d'une LED

Les LED inorganiques sont faites de matériaux semi-conducteurs. En particulier, les LEDs blanches sont, à l'heure actuelle, toutes basées sur l'utilisation du matériau GaN. La lumière provient d'un ou plusieurs puits quantiques (qui sont des couches cristallines de quelques nanomètres), composés d'un alliage  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (appelé en abrégé InGaN)

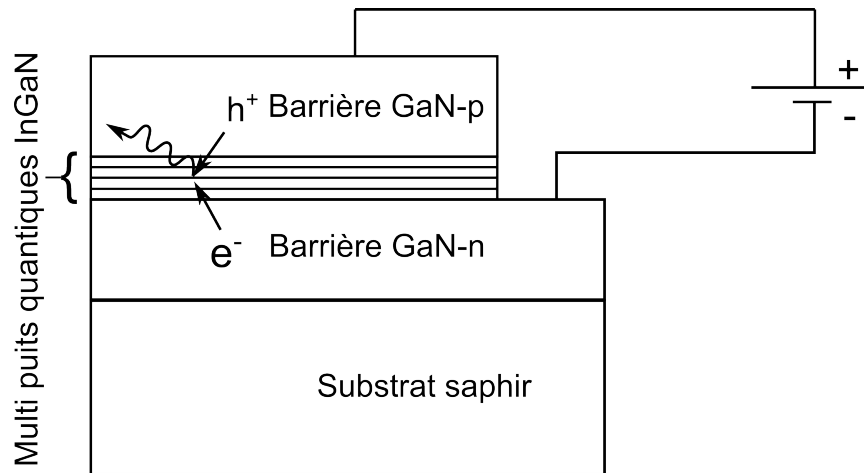


FIGURE 1.2 – Schéma d'une LED à base de GaN sur un substrat de saphir. Sous l'action de la tension électrique, un trou noté  $h^+$  se recombine avec un électron noté  $e^-$  dans un puits quantique.

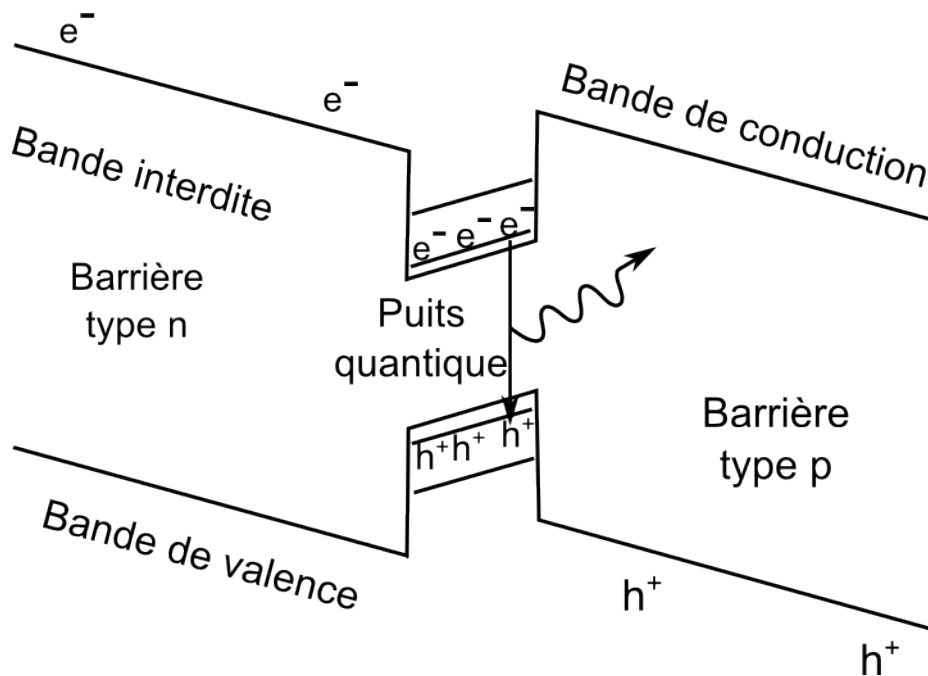


FIGURE 1.3 – Diagramme de bande d'un puits quantique polarisé par une tension électrique. Les électrons et les trous sont attirés par le puits de potentiel. Les niveaux d'énergie sont quantifiés dans le puits du fait de son épaisseur nanométrique. En se recombinant avec un trou, l'électron produit un photon.



dans le cas des LEDs à base de GaN. Ces puits quantiques sont pris en sandwich entre deux couches barrières de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres de GaN, l'une étant dopée de type  $n$ , c'est-à-dire riche en électrons (charges négatives), l'autre étant dopée de type  $p$ , c'est-à-dire riche en trous (charges positives). Un schéma de la structure est présentée sur la figure 1.2. Les bandes de conduction et de valence d'un puits entre deux barrières, séparées par la bande interdite, sont représentées dans la figure 1.3. La dénomination puits et barrière vient du fait que les électrons et les trous "tombent" du matériau barrière à grande bande interdite vers le puits de potentiel à plus petite bande interdite. Le puits est dit quantique si ses dimensions sont suffisamment petites (de l'ordre du nanomètre) pour que les niveaux d'énergie dans celui-ci soient quantifiés. On peut alors faire varier la longueur d'onde d'émission entre l'énergie de bande interdite du puits et de la barrière, en modifiant la largeur du puits. Quand une tension électrique est appliquée sur cet empilement, les charges sont injectées dans les puits quantiques : les électrons depuis la partie  $n$  et les trous depuis la partie  $p$ . Les électrons et les trous ont des énergies différentes dans le matériau semi-conducteur, séparées par la bande d'énergie interdite à laquelle il faut rajouter l'énergie due au confinement quantique. Quand ils se rencontrent, ils se recombinent et leur différence d'énergie est relâchée sous forme d'un photon. La longueur d'onde de la lumière émise est une lumière monochromatique dont la couleur peut être changée en changeant la composition de l'alliage du puits (pour le cas d'InGaN), ou l'épaisseur du puits quantique. Le puits quantique permet d'avoir une meilleure efficacité radiative en concentrant les électrons et les trous dans un petit volume : les recombinaisons électrons-trous sont alors plus probables, et les défauts non radiatifs qui ne sont pas dans ce petit volume n'ont plus d'influence. De plus, le puits permet d'éviter les recombinaisons en surface : c'est essentiel notamment pour les LED à nanofils. Un puits quantique unique peut être saturé en porteurs, ce qui fait qu'à fort courant le nombre de photons émis reste constant à partir d'un certain seuil. Pour pallier ce problème, des structures avec des multi-puits quantiques sont fabriquées [MATHIEU et FANET, 2009]. L'empilement de couches est déposé sur un substrat monocristallin de grandes dimensions (5 cm de diamètre ou plus pour les substrats de saphir, dénommé aussi alumine ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), qui sert de support macroscopique à la structure.

La LED convertit donc directement les charges électriques en lumière, avec un rendement théorique de 100%. En comparaison, la lampe à incandescence est intrinsèquement limitée à un rendement de 5%. En effet, sa technologie consiste à utiliser l'électricité pour chauffer un filament de tungstène à 3500 K, dans un bulbe en verre sous vide ou avec un gaz neutre. Une partie des radiations est émise sous forme de lumière visible, mais la plus grande partie l'est sous forme de rayonnement infra-rouge, qui produit de la chaleur mais est invisible. En ce qui concerne les tubes fluorescents (appelés communément néons), la technique consiste à faire passer un courant électrique entre deux électrodes, à travers un gaz d'argon (qui contient un peu de mercure) contenu par un tube en verre. Le courant électrique excite les atomes de mercure, qui en se relaxant produisent de la lumière UV.

La lumière UV excite des luminophores sur les parois du tube, qui émettent de la lumière visible. Les ampoules fluo-compactes utilisent la même technique, mais le tube est plus petit et peut être courbé. Avec ces techniques matures qui ne sont plus susceptibles de beaucoup évoluer, le rendement est d'environ 25% pour les tubes et de 20% pour les ampoules.

### 1.2.2 Technologies des LED blanches

Actuellement GaN est le matériau de choix pour l'éclairage blanc par LED, car il permet grâce à ses différents alliages avec de l'indium d'émettre de la lumière entre l'infrarouge et l'ultra-violet. Nous allons voir les points forts et les points faibles des différentes technologies envisagées ou déjà utilisées pour la création de lumière blanche avec GaN [HUMPHREYS, 2008].

#### 1.2.2.1 LED bleue couplée à un luminophore jaune

La technologie actuellement commercialisée consiste à émettre avec une LED une lumière bleue. Une partie de cette lumière traverse une fine couche de luminophore sans être absorbée, et l'autre partie est absorbée par le luminophore qui réémet du jaune. L'addition des deux produit un blanc froid, car il n'y a pas d'émission dans le rouge. Un luminophore rouge pourrait régler ce problème, mais il n'existe pas de luminophores qui absorbent le bleu et réémettent dans le rouge, avec un bon rendement. Cette technologie est utilisée par exemple pour les écrans, les phares de vélos et de voitures, mais pas pour l'éclairage domestique à cause du mauvais rendu de couleur (blanc trop froid). Pour émettre dans le bleu, la technologie utilisée est celle décrite sur la figure 1.2 : une hétéro-structure avec des puits quantiques d'InGa<sub>N</sub> dans du GaN, sur un substrat de saphir.

Cette technologie a pour désavantage d'utiliser un substrat isolant : des étapes technologiques sont nécessaires pour prendre un contact électrique en face arrière de la LED. De plus le désaccord de paramètre de maille entre le saphir et GaN conduit à la formation de nombreux défauts cristallins tels que les dislocations, qui nuisent aux propriétés optiques et électriques du matériau [POTIN et al., 1998]. La densité typique de dislocations dans ces structures est de  $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Avec  $10^3 \text{ dislocations cm}^{-2}$ , la luminescence de GaAs est nulle à cause de ces défauts non radiatifs. Mais ce n'est pas le cas des puits d'InGa<sub>N</sub> qui émettent dans le bleu, grâce à un confinement supplémentaire des porteurs à l'intérieur des puits quantiques, dans des zones plus petites que l'espace entre les dislocations. Tout se passe alors comme s'il y avait des boîtes quantiques d'InGa<sub>N</sub> dans GaN. Ce confinement supplémentaire a d'abord été attribué à des précipités riches en indium, mais une hypothèse plus récente l'attribue plutôt au confinement des excitons dans les zones du puits d'épaisseur variable, en raison de l'existence des marches atomiques aux interfaces des puits contraints (voir [HUMPHREYS, 2008] et un numéro dédié de *Philosophical Magazine* [2007]). Néanmoins, le rendement et la durée de vie pourraient être

améliorés sans ces dislocations, notamment dans le cas des fortes injections de courant [TSAO, 2004]. Il existe bien des substrats de GaN qui permettraient de ne pas avoir de tels défauts dus aux désaccord de maille, mais ceux-ci sont difficiles à fabriquer : ils sont donc trop chers pour pouvoir être utilisés à une échelle industrielle.

### 1.2.2.2 Trois LED Rouge Vert Bleu (RVB)

Une autre méthode pour obtenir de la lumière blanche et de combiner trois LED RVB, faites chacune avec différents matériaux. Plusieurs approches sont possibles pour faire les LED RVB. Il y a plusieurs problèmes à cette approche. Premièrement, il n'existe pas de LED verte efficace : ce problème est dénommé *green gap*. Deuxièmement l'efficacité des trois LED change différemment avec le temps, ce qui conduit à une colorimétrie qui se dégrade.

### 1.2.2.3 RVB dans une seule LED

Avec des boîtes quantiques (des nanocristaux qui permettent le confinement des porteurs dans les trois dimensions de l'espace) d'InGa<sub>N</sub> dans GaN, il est possible de modifier la bande interdite du matériau pour éclairer depuis le bleu jusque dans le rouge. Le problème actuel est que l'alliage très riche en indium (pour émettre dans le rouge) n'est pas stable. Une autre technologie est d'utiliser des boîtes quantiques de GaN dopées avec des terres rares, dans AlN. Différents atomes de terres rares localisés dans les boîtes quantiques permettent d'avoir l'émission dans les trois couleurs [DAUDIN et HORI, 2005]. Il faut considérer le problème de l'approvisionnement en terres rares (voir figure 1.6). Ces deux technologies en sont au stade du développement et ne sont pas encore mûres pour l'industrie.

### 1.2.2.4 LED UV couplée à des luminophores RVB

La dernière méthode pour obtenir de la lumière blanche est d'utiliser un matériau émettant dans le proche ultra-violet (UV), couplé avec une couche suffisamment épaisse de luminophores RVB, de telle sorte que le rayonnement UV ne sorte pas de la lampe. Contrairement aux luminophores émettant dans le rouge excités par la lumière bleue, ceux excités par la lumière UV sont efficaces (ils ont notamment fait leurs preuves pour les tubes fluorescents). Le rendu de couleur est potentiellement très bon. Par contre, il y a une perte d'énergie à cause du déplacement de Stokes : un photon de haute énergie est absorbé pour réémettre un photon de plus basse énergie. Pour émettre dans le proche UV avec GaN, des puits quantiques de GaN dans un alliage Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (appelé en abrégé AlGa<sub>N</sub>) sont utilisés. Le substrat utilisé est généralement le saphir, et il y a donc comme pour le cas de l'InGa<sub>N</sub>, des dislocations générées à cause de l'hétéro-substrat. Ces dislocations sont beaucoup plus problématiques que dans le cas des alliages InGa<sub>N</sub>, car il n'y a pas

dans GaN de confinement supplémentaire aussi efficace. Le rendement de ces LED est donc encore trop limité pour passer à une production industrielle.

### 1.2.3 Limites actuelles de l'éclairage par LED

Actuellement, plusieurs facteurs limitent l'utilisation de LED pour l'éclairage domestique et professionnel. Le rendement des LED de puissance est pour l'instant de 30%, ce qui est mieux que les ampoules à incandescence ou les ampoules fluo-compactes, mais encore trop faible. En effet le coût de fabrication des LEDs est tel que le prix du lumen est encore de 10 fois à 20 fois supérieur à celui des lampes à incandescence. De plus, même si des efforts conséquents ont été faits pour optimiser le rendu de couleur, la lumière blanche produite n'a pas encore un indice de rendu de couleur qui correspond aux critères d'utilisation pour l'habitat. La durée de vie de l'empilement multi-couches est très largement supérieure à celle des autres ampoules (100 000 h contre 1000 h pour les ampoules à incandescence et 1000 à 10 000 h pour les ampoules fluo-compactes), mais la durée de vie réelle des LED est encore limitée par des problèmes de contacts dans le dispositif final, ce qui peut grever son coût d'usage. En terme de puissance émise, les LED actuelles sont le siège d'effets dits de *droop* : la puissance optique rapportée à la puissance électrique diminue lorsque la densité de courant qui traverse la diode augmente. Ce comportement sous linéaire est attribuable à différentes origines, celle liée à l'existence d'effets Auger dans les nitrures étant la plus crédible. Ces effets seraient accentués pour les nitrures contenant de nombreuses dislocations [LIU et al., 2011b]. Les solutions pour lutter contre cette limitation actuelle se font encore attendre.

Si ces différents problèmes sont résolus et si l'on en croit les projections du département de l'énergie américain (DOE), les LED inorganiques sont susceptibles d'ici 10 à 20 ans d'avoir un fort rendement (80%), une longue durée de vie (100 000 h), d'être bon marché, d'émettre une lumière blanche naturelle, et de ne pas contenir de produits toxiques. Si ces objectifs sont atteints, les LED remplaceront les ampoules fluo-compactes pour l'éclairage domestique [HUMPHREYS, 2008].

Ces limitations actuelles ont conduit le LETI à chercher à développer des solutions innovantes pour l'éclairage à l'état solide, basées en grande partie sur l'utilisation du matériau ZnO sous forme d'hétéro-structures à puits quantiques et de nanofils. Nous présentons ci-dessous les propriétés de ZnO et de ses alliages, qui en font un matériau intéressant pour la fabrication de LED. Nous présenterons également les difficultés inhérentes à l'utilisation de ZnO pour l'application LED et en déduirons les axes de ce travail de thèse.

## 1.3 ZnO pour les LED

Dans un article et un ouvrage, Ozgür et Morkoç font un état de l'art exhaustif sur les propriétés de ZnO [OZGUR et al., 2005 ; MORKOC et OZGUR, 2009]. Ils ont également publié une revue sur ses applications [OZGUR et al., 2010]. Dans cette partie, nous donnerons les propriétés de ZnO en lien avec son utilisation pour les LED, en les comparant avec celles de GaN. La première partie présentera les atouts de ZnO que sont l'existence de substrats massifs de ZnO pour l'homo-épitaxie, d'alliages à base de ZnO pour modifier l'énergie de bande interdite, la fabrication aisée de nanofils de ZnO, ainsi que l'énergie élevée de l'exciton. La deuxième partie présentera les faiblesses du matériau, à savoir l'asymétrie du dopage qui fait que le dopage  $p$  est très difficile à obtenir, et la fragilité mécanique.

### 1.3.1 Atouts de ZnO

#### 1.3.1.1 Substrats de ZnO

L'obtention de substrats de bonne qualité cristalline pour la croissance en homo-épitaxie est un véritable enjeu. En effet, l'homo-épitaxie permet une croissance avec un parfait accord de maille ce qui évite la formation de défauts tels que les dislocations et les fautes d'empilement. D'autre part, elle supprime les contraintes liées à la différence entre les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux lors de l'hétéro-épitaxie. Elle permet enfin un contrôle aisé des faces de croissance :  $(0001)$ ,  $(000\bar{1})$ ,  $(11\bar{2}0)$  ou  $(1\bar{1}00)$ . Au final, une meilleure qualité cristalline et/ou de meilleurs rendements d'émission optique sont obtenus par homo-épitaxie sur ZnO, que ce soit sur  $(0001)$  [SADOFEV et al., 2007], sur  $(11\bar{2}0)$  [CHAUVEAU et al., 2010 ; CHAUVEAU et al., 2011] ou sur  $(1\bar{1}00)$  [CHAUVEAU, 2011]. Nous verrons dans la partie 1.4 que la croissance sur plans non polaires ( $(11\bar{2}0)$  ou  $(1\bar{1}00)$ ) est intéressante car elle améliore le rendement des LED par rapport à la croissance sur plans polaires  $(0001)$ . Enfin, le substrat semi-conducteur ZnO permet d'avoir un contact électrique facile en face arrière (contrairement au substrat de saphir, figure 1.2), et d'évacuer plus facilement la chaleur que le saphir.

La fabrication de lingots de ZnO a été démontrée par croissance hydrothermale, transport en phase vapeur (sublimation) et bain fondu. La croissance hydrothermale est la technologie la plus mature, et des substrats fabriqués par cette méthode sont commercialisés par plusieurs fabricants. Des substrats de trois pouces (7,6 cm) ont été démontrés [COMPOUNDSEMI\_ONLINE, 2006 ; MAEDA et al., 2005], et le dopage *in situ* des lingots est possible [MORKOC et OZGUR, 2009]. Les désavantages de la technique sont la présence d'impuretés non intentionnelles qui peuvent être gênantes pour le dopage ultérieur du matériau (K, Li, métaux), et une vitesse de croissance relativement lente (1 cm en deux semaines, mais ce problème peut être compensé par le tirage simultané de plusieurs lingots). La croissance par sublimation assistée chimiquement (*Chemical vapor transport*

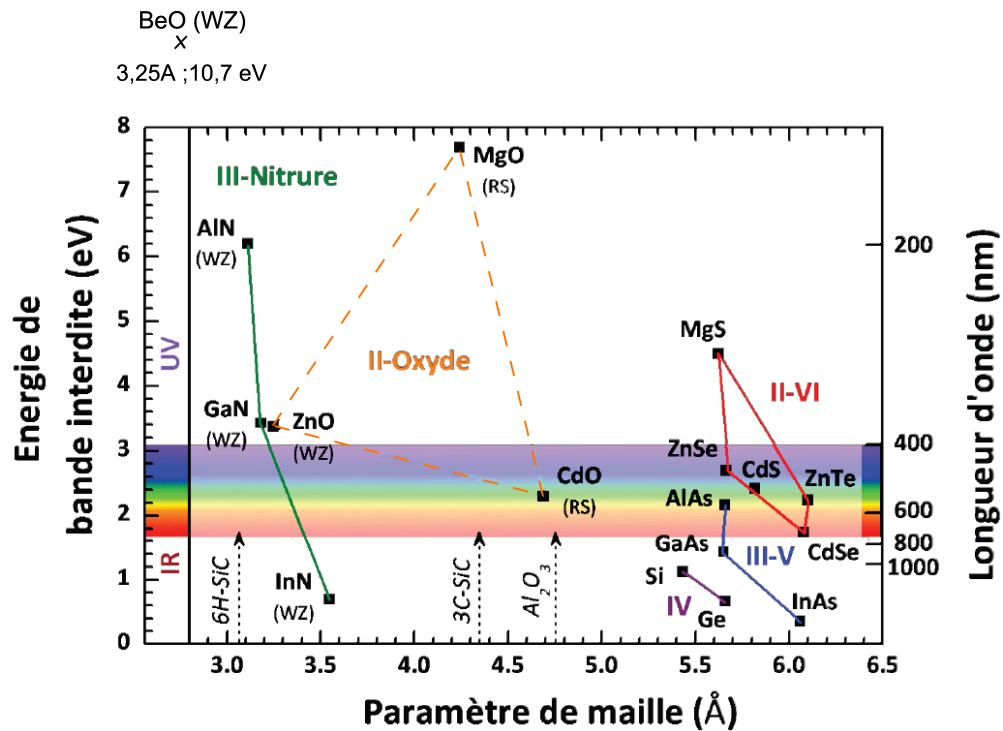


FIGURE 1.4 – Énergie de la bande interdite des alliages de ZnO et GaN en fonction de leur paramètre de maille. Tiré de [MEDARD, 2010], nous avons rajouté BeO en haut à gauche. MgO et CdO sont de structure *rock salt* et ZnO est wurtzite : on ne peut extrapoler les paramètres de maille des alliages directement sur cette figure.

CVT), qui a été un des axes d'étude du projet Carnot du LETI, permet des vitesses de croissance plus rapides (1 cm en 25 h) et l'incorporation de moins d'impuretés, mais la qualité cristalline reste moindre [SANTAILLER et al., 2010]. D'autre part, il est possible de faire des substrats de ZnMgO, ce qui permettrait de faire croître les couches barrières de ZnMgO sans désaccord de maille [MORKOC et OZGUR, 2009]. Concernant GaN, l'obtention de lingots est beaucoup plus difficile : les substrats de GaN commercialisés sont nettement plus chers que ceux de ZnO. De plus, les lingots de GaN croissent selon [0001] et leur épaisseur est relativement faible : les substrats non polaires obtenus sont donc de très petite taille. Signalons enfin qu'avec un désaccord de maille entre ZnO et GaN de 1,8%, ZnO pourrait aussi servir de substrat à la croissance de GaN. Cependant, ce désaccord est encore assez élevé, et il peut y avoir des problèmes dus à la diffusion de l'oxygène dans GaN.

### 1.3.1.2 Alliages

ZnO est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,37 eV à la température ambiante, soit une longueur d'onde d'environ 370 nm. Il émet donc dans l'UV tout comme GaN qui a sensiblement la même énergie de bande interdite. Il est possible de faire des alliages avec du cadmium, du magnésium ou du béryllium pour modifier la largeur de bande interdite. En faisant des alliages  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  (que nous noterons ZnCdO en abrégé),

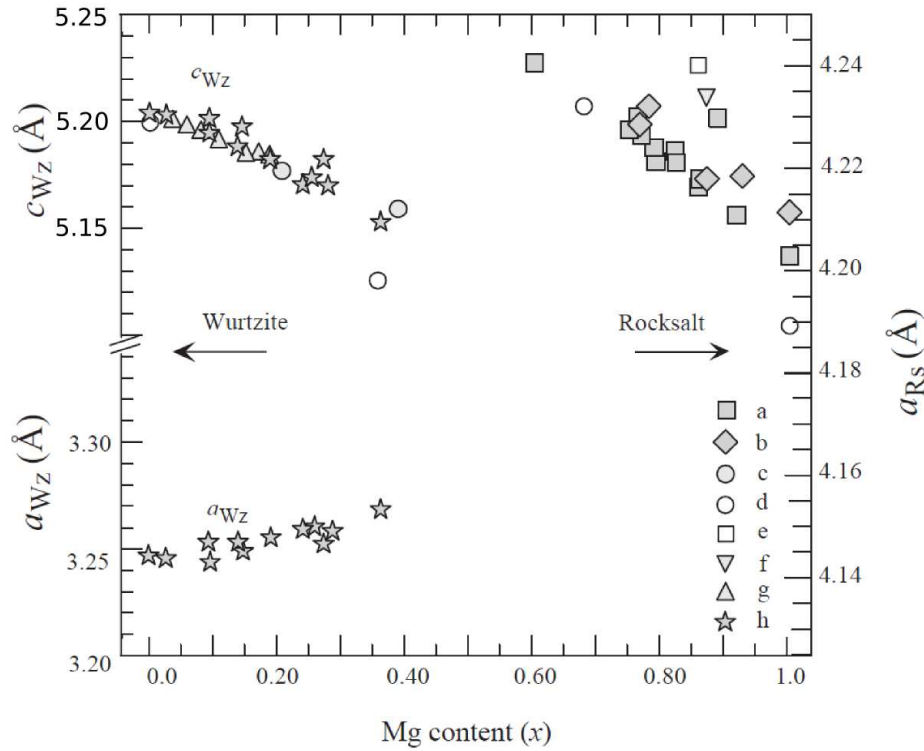


FIGURE 1.5 – Dépendance des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de  $\text{ZnMgO}$  wurtzite pour  $0 < x < 0,4$ , et de  $\text{ZnMgO}$  chlorure de sodium (*rocksalt*) pour  $x > 0,6$ . Tiré de [MORKOC et OZGUR, 2009], données notamment fournies par A. Ohtomo (h) [OHTOMO et al., 1998].

l'énergie de bande interdite diminue et on décale donc l'émission vers le rouge. En réalisant un alliage  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  (noté  $\text{ZnMgO}$ ) ou  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{O}$  ( $\text{ZnBeO}$ ), l'énergie de bande interdite augmente et on décale donc l'émission vers l'UV profond. La figure 1.4 montre les valeurs d'énergie de bande interdite atteignables pour les alliages de  $\text{ZnO}$  et  $\text{GaN}$  en fonction de leurs paramètres de maille. Il faut noter que  $\text{CdO}$  et  $\text{MgO}$  sont de structures cubiques, alors que  $\text{ZnO}$  est de structure hexagonale : les paramètres de maille ne sont pas directement comparables.  $\text{BeO}$  a lui une structure wurtzite comme  $\text{ZnO}$ , mais des calculs ab-initio suggèrent que l'alliage n'aurait pas une structure wurtzite [DONG et ALPAY, 2011]. L'avantage d' $\text{InGaN}$  par rapport à  $\text{ZnCdO}$  est de pouvoir aller vers des énergies plus basses, tout en conservant la structure wurtzite. De plus, le fait de garder la structure wurtzite (que ce soit pour  $\text{InGaN}$  ou  $\text{AlGaIn}$ ) permet d'envisager la formation d'alliages en solution solide plus facilement que pour  $\text{ZnMgO}$  et  $\text{ZnCdO}$ . Cependant, une démixtion d'alliage pour  $\text{InGaIn}$  et  $\text{AlGaIn}$  est observée dans la pratique malgré cette même structure wurtzite. D'autre part on peut remarquer que les paramètres de maille  $a$  de  $\text{MgO}$  et  $\text{CdO}$  augmentent tous deux par rapport à  $\text{ZnO}$  : il est donc possible de faire un puits de  $\text{ZnCdO}$  dans  $\text{ZnMgO}$  sans désaccord de maille entre les deux matériaux. Ceci est intéressant pour éviter la formation de dislocations de désaccord de maille. De manière analogue, il est possible de faire un puits d' $\text{InGaIn}$  dans  $\text{AlInN}$  pour avoir un accord de maille entre les matériaux nitrures.



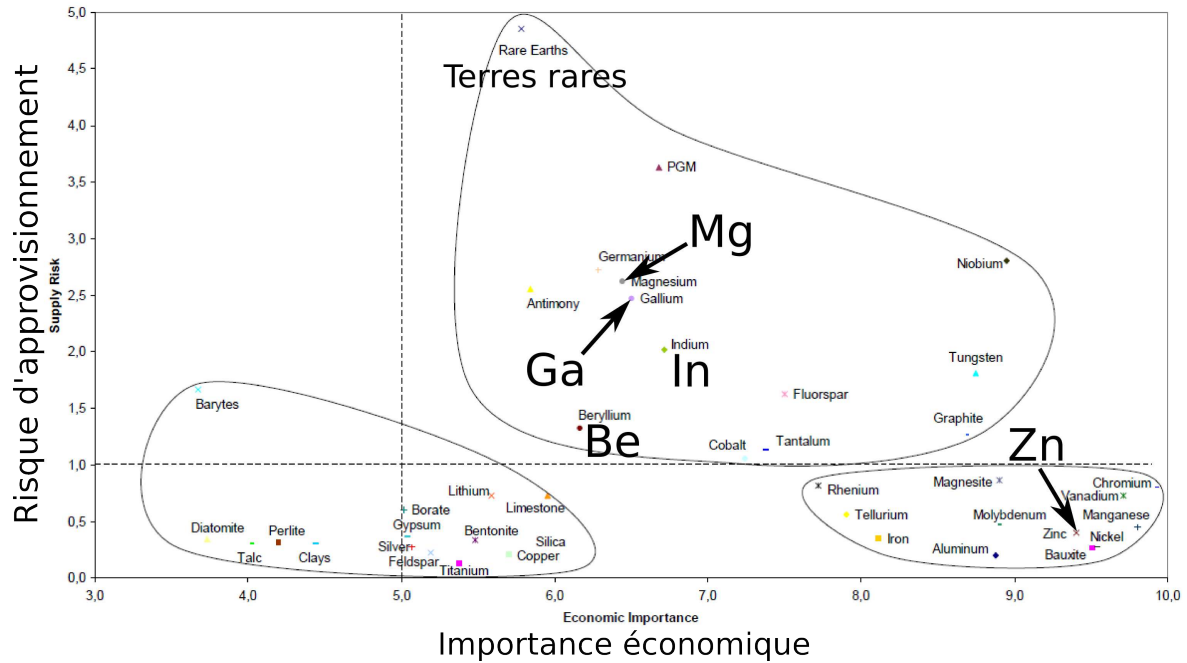


FIGURE 1.6 – Graphique montrant l'importance économique et le risque d'approvisionnement de 41 matériaux, tiré de [COMMISSION\_EUROPENNE, 2011].

**ZnMgO** Détaillons ici un peu plus les propriétés de l'alliage ZnMgO que nous étudierons au chapitre 4. Morkoç et Ozgür notent dans leur livre que d'après le diagramme de phase du système binaire ZnO-MgO, la solubilité de MgO dans ZnO à l'équilibre thermodynamique est de moins de 4% [SEGNIT et HOLLAND, 1965]. Pourtant, lors de la croissance par ablation laser, il a été montré que ZnMgO cristallise dans la phase wurtzite jusqu'à  $x=36\%$ , ce qui permet d'atteindre une énergie de bande interdite de 4,15 eV [OHTOMO et al., 1998]. Au delà, un mélange de phases plus ou moins riches en Mg est observé. Sur la figure 1.5, nous présentons la dépendance des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de ZnMgO wurtzite en fonction du pourcentage de Mg. En interpolant ces points nous déduisons pour ZnMgO wurtzite les paramètres de maille  $a$  et  $c$  (en Å) en fonction de la composition  $x$  :  $a = 3.245 + 0.07x$  et  $c = 5,205 - 0.1x$ . Pour donner un ordre de grandeur, les désaccords de maille pour les paramètres  $a$  et  $c$  avec  $x = 0,3$  sont respectivement de +0,6% et de -0,7%. A titre de comparaison, le désaccord de maille selon  $a$  est de +3,3% pour  $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$  et 0,75% pour  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$ .

**Abondance des éléments** En vue d'une application à l'éclairage domestique qui serait massive, le matériau composant les LED doit être disponible à des prix abordables. Sur la figure 1.6, nous présentons différents éléments en fonction de leur importance économique et de leur risque d'approvisionnement, d'après un rapport de la commission européenne de 2011 visant à recenser les matériaux stratégiques et leurs risques d'approvisionnement [COMMISSION\_EUROPENNE, 2011]. Nous pouvons voir que le zinc a une grande importance économique, mais ne comporte pas de risque d'approvisionnement. Par contre, le



risque est relativement important que ce soit pour le gallium, l'indium ou le magnésium, et dans une moindre mesure pour le béryllium. Pour le gallium, cela est notamment dû au fait qu'il est un sous-produit de la métallurgie du zinc et de l'aluminium. Il faut tout de même noter que ce type de graphique n'est valable qu'à un instant donné : un matériau en tension va entraîner plus d'investissements pour sa recherche et son extraction, ce qui peut impliquer une baisse du risque d'approvisionnement à plus ou moins long terme.

### 1.3.1.3 Nanofils de ZnO

La croissance de ZnO sous forme de nanofils est aisée, même sans catalyseur. Toutes sortes de nanostructures de ZnO ont été élaborées : des nanofils ou nanocolonnes, des nanofleurs, des nanoceintures, des nanorubans, des nanopeignes, des nano-oursins. . . [WANG et al., 2004 ; ELIAS et al., 2010] Cette diversité de formes est attribuée à l'anisotropie des vitesses de croissance selon  $+c$  et  $-c$  [WANG et al., 2003b], et aux effets de charge dans ZnO qui est piézoélectrique [WANG et al., 2004]. Des nanofils sur toutes sortes de substrats ont été obtenus (plus ou moins conducteurs, plus ou moins chers). De plus, il est communément admis que les nanofils de ZnO présentent de bonnes propriétés structurales (absence de défauts) et optiques. Enfin, l'extraction de lumière est facilitée dans les structures à nanofils. Par contre, un problème spécifique aux nanofils à considérer est l'effet des surfaces sur les propriétés optiques et électriques. On peut donc imaginer un grand nombre d'applications avec les nanofils, dont les LED. Nous allons maintenant détailler tous ces points.

**Méthodes de croissance des nanofils** La croissance de nanofils de ZnO est possible par de nombreuses méthodes : nous ne donnons ici que quelques éléments et une revue plus complète de ces différentes méthodes pourra être trouvée par exemple dans l'article de Willander [WILLANDER et al., 2009b]. La croissance se fait en général sans catalyseur : ceci permet d'éviter les impuretés qui peuvent nuire aux propriétés optiques [KLAMCHUEN et al., 2011]. Des méthodes à bas coût et basse température comme la croissance électrochimique visent généralement des applications pour le solaire ou les oxydes conducteurs transparents [ZENG et al., 2010]. Mais ce type de méthode ne convient pas pour les applications optoélectroniques qui nécessitent la fabrication d'hétéro-structures de grande qualité. Il n'y a pas de publications à notre connaissance sur la croissance de nanofils par épitaxie de jets moléculaires (*Molecular beam epitaxy* MBE). L'ablation laser a permis la démonstration de puits quantiques cœur-coquille dans les nanofils ZnO et du dopage  $p$  dans les nanofils [WILLANDER et al., 2009b]. Mais cette méthode ne permet pas de faire ces puits sur des fils denses, car la matière n'arrive alors plus sur les flancs des nanofils [CAO et al., 2009 ; CAO et al., 2010]. La méthode de choix, utilisée dans l'industrie des LED GaN en couches minces est l'épitaxie en phase vapeur d'organo-métallique (*Metal organic vapor phase epitaxy* MOVPE). Des nanofils de bonne qualité cristalline

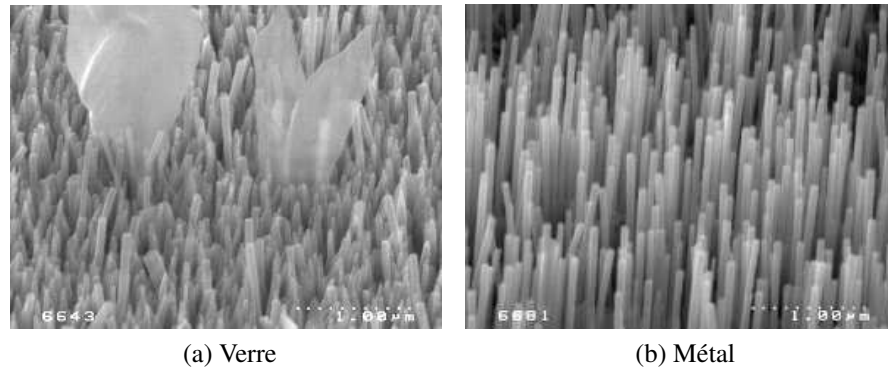


FIGURE 1.7 – Images MEB de nanofils de ZnO élaborés par MOVPE sur substrat de verre et sur un grain  $\{111\}$  d'un alliage de nickel (Croissances et images de Robin Thierry).

et optique ont été démontrés par cette méthode [PARK et al., 2002b], ainsi que des puits quantiques cœur-coquille [BAE et al., 2006].

**Substrats pour la croissance de nanofils** Du fait de la grande facilité pour ZnO de croître sous forme de nanofils, des croissances sur toutes sortes de substrats ont été démontrées : le saphir est le plus courant [PARK et al., 2002b], mais aussi des substrats de ZnO [KWAK et al., 2008 ; THIANDOUME et al., 2009], de GaN [LEE et al., 2005b ; HONG et al., 2007], de silicium [LEE et al., 2005b ; JEONG et al., 2005 ; KIM et al., 2006 ; MIAO et al., 2007 ; FANG et al., 2009a], métallique [PARK et al., 2008b], de graphène [KIM et al., 2009c] et de verre [LEE et al., 2005a ; KIM et al., 2009b ; WU et al., 2011].

Selon les applications, tel ou tel substrat sera privilégié selon ses caractéristiques en terme de prix, de conductivité thermique et électrique, de transparence. Par exemple le substrat de verre est intéressant pour les applications solaires [WU et al., 2011] et oxydes conducteurs transparents. Pour les LED, un substrat métallique permet un contact en face arrière sur un très bon conducteur thermique et électrique, et réfléchissant. Les substrats de silicium sont intéressants à la fois pour leur bas coût, leurs grandes dimensions et leur bonne conductivité électrique. La croissance sur ZnO permet elle de contrôler facilement la polarité de croissance, nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 3.

Au CEA LETI, Robin Thierry a démontré lors de son travail de thèse la croissance de nanofils sur verre (figure 1.7a) et sur métal (figure 1.7b). Sur le verre qui est amorphe, les nanofils sont plus ou moins bien alignés. Nous supposons que des grains de toutes orientations se forment sur le verre, et que seuls les grains dont la direction  $+c$  est pointée vers le haut donnent un nanofil (nous reviendrons sur le fait que la croissance préférentielle de ZnO est dans la direction  $+c$  au chapitre 3). Le substrat de métal est un alliage de nickel laminé à froid et donc texturé. Sur les grains  $\{111\}$  qui sont les plus nombreux, les nanofils sont bien verticaux.

**Propriétés structurales et optiques** Il est communément admis que les nanofils de ZnO présentent de bonnes propriétés structurales (absence de défauts) et optiques. Nous reviendrons sur ces points dans la partie 1.4 et au chapitre 3.

**Extraction de lumière** Un autre avantage est l'extraction de lumière qui peut dans certains cas être facilitée dans les nanofils. En effet, il n'y a pas de réflexion sur une surface plane comme pour les couches minces, pour lesquelles une structuration de la surface est effectuée pour améliorer l'extraction de la lumière. Avec les nanofils, cette étape technologique deviendrait inutile. Des nanofils de GaN ont été élaborés par MBE sur silicium, puis une simulation de l'extraction de lumière a été effectuée [HENNEGHIEN et al., 2011 ; HENNEGHIEN, 2010]. Il ressort notamment de cette étude qu'avec un superstrat de SiO<sub>2</sub> sur les nanofils (facteur de remplissage donné par l'échantillon de 0,23%), l'efficacité d'extraction atteint 72%. Avec des nanofils en croissance localisée, leur densité et diamètre pourraient être ajustés de manière à optimiser l'extraction de lumière.

**Propriétés électriques** Les propriétés de transport électrique des nanofils diffèrent considérablement de celles du matériau massif, à cause du fort rapport surface sur volume. Une revue de la littérature montre que la résistivité des nanofils de ZnO varie entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>5</sup> ohm.cm [SCHLENKER et al., 2008]. Cette variation de la résistivité sur huit ordres de grandeur est attribuée notamment à la cristallinité, à la densité de défauts ponctuels et à la morphologie de surface. Mais un paramètre crucial est l'atmosphère ambiante : la résistivité varie sur plusieurs ordres de grandeur selon que la mesure se fait sous vide, sous air, sous azote ou sous oxygène. Cela est attribué à l'adsorption des molécules en surface qui piègent plus ou moins les porteurs. Sous illumination UV, la résistivité diminue car les molécules sont désorbées grâce aux porteurs photo-induits.

Sur les nanofils élaborés au LETI, deux études concernant les propriétés électriques ont été menées. L'une a permis de montrer que la conduction électrique sous vide se faisait par un gaz d'électrons à deux dimensions à la surface des nanofils [HWANG et al., 2011]. Au contraire, la présence de trous a été mesurée à la surface des nanofils lorsque ceux-ci sont encapsulés par un polymère [LATU-ROMAIN et al., 2010]. Cela a été attribué à une courbure des bandes de conduction à l'interface avec le polymère.

Ces différentes études montrent que les effets de surface sont prépondérants pour la conduction électrique des nanofils de ZnO. Lors de l'élaboration de LED, il faudra prendre en compte les effets du matériau encapsulant sur la conduction électrique.

**Applications des nanofils de ZnO** Nous citons ici quelques applications des nanofils de ZnO qui nous paraissent intéressantes.

Il n'existe pas à notre connaissance de LED à nanofils entièrement en ZnO avec de bonnes caractéristiques d'émission. Les LED à homojonction décrites dans la littérature présentent un spectre d'EL bruité, et/ou travaillent à forte tension (10 V ou plus), et/ou

luminescent plus dans le visible que dans l'UV, sans que cette émission visible ne soit contrôlée [YANG et al., 2008 ; FANG et al., 2009b ; SUN et al., 2009 ; WILLANDER et al., 2009b ; CHEN et al., 2010b]. Il est intéressant de remarquer que le phosphore est le dopant de type  $p$  utilisé dans 4 des 5 publications. La plupart des LED à nanofils de ZnO qui émettent de manière assez intense utilisent en fait une hétérojonction, c'est-à-dire que le matériau de type  $p$  n'est pas ZnO. Il existe des LED à nanofils de ZnO en croissance sur GaN- $p$  avec une tension de seuil de seulement 4,5 V [LUPAN et al., 2010c]. Sur Si- $p$  l'émission est par contre bruitée, et la LED n'émet pas en dessous de 13 V [LUPAN et al., 2010b]. D'autre part, des LED blanches composées de nanofils de ZnO sur substrats de SiC- $p$ , GaN- $p$  ou des substrats organiques souples ont été élaborées [WILLANDER et al., 2009a]. L'émission visible qui provient des défauts profonds dans ZnO combinée avec l'émission bleue du substrat donne du blanc. Concernant les applications optoélectroniques, citons également la fabrication d'un laser pompé électriquement à partir d'une jonction  $p$ - $n$  dans des nanofils [CHU et al., 2011].

Une autre application de ZnO est la production d'énergie photovoltaïque. La facilité de faire croître des nanostructures avec un très fort rapport surface sur volume par des techniques à bas coût permet d'envisager des cellules solaires avec un absorbeur de photons déposé sur les nano-objets [KO et al., 2011]. Cet absorbeur peut être un colorant [ZHANG et al., 2009] ou un matériau tel que CdTe [CONSONNI et al., 2011]. Des hétérostructures de type II sont également envisagées pour absorber les photons et séparer les paires électron-trou créées [ZHANG et al., 2007 ; WU et al., 2011].

L'équipe de Z.L. Wang du *Georgia Institute of technology* a imaginé d'utiliser l'effet piézoélectrique dans ZnO pour récupérer de l'énergie électrique. Des nano-générateurs d'énergie composés de nanofils permettent de convertir l'énergie mécanique appliquée en énergie électrique [WANG, 2008 ; XU et al., 2010].

#### 1.3.1.4 Énergie de l'exciton

L'exciton est une quasi-particule formée par l'interaction coulombienne entre un électron et un trou. L'énergie de l'exciton est de 60 meV dans ZnO, à comparer aux 30 meV de GaN. L'énergie thermique à température ambiante est donnée par  $k_B T$ , avec  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température en Kelvin, soit environ 25 meV. Les excitons ne sont donc pas dissociés dans ZnO à température ambiante. D'autre part, les excitons peuvent être écrantés par les porteurs libres : à forte densité de porteurs, les excitons se dissocient et forment un plasma d'électrons et de trous. Mais dans une LED ZnO avec une densité de porteurs entre  $10^{18}$  et  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, les excitons seraient toujours présents d'après le critère de Mott [JAGADISH et PEARTON, 2006]. On attend donc une émission de type excitonique dans les LED ZnO à l'ambiante. A priori, les excitons ont une grande force d'oscillateur et un temps de vie radiatif très court, une émission de type excitonique permettrait donc d'émettre plus de photons et de minimiser les effets des recombinaisons

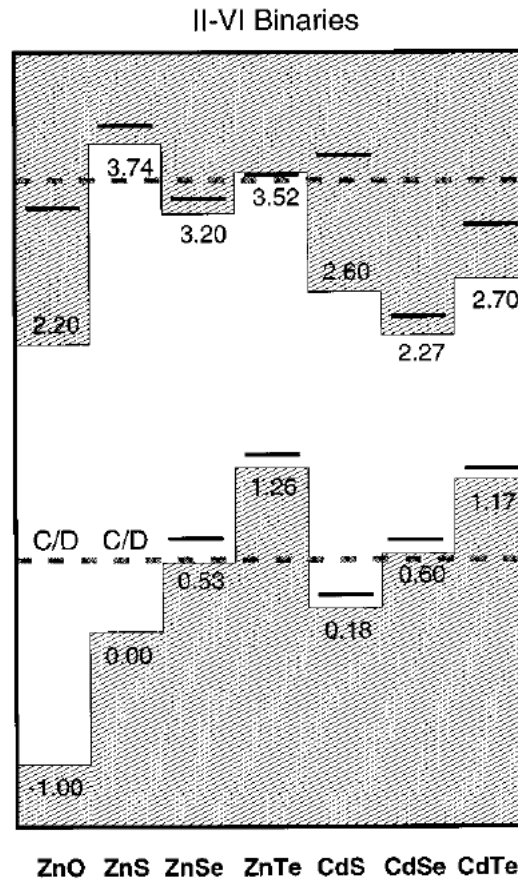


FIGURE 1.8 – Diagrammes de bande pour les composés II-VI. Les valeurs numériques indiquent les positions des maxima des bandes de valence et de conduction en eV. Les traits continus indiquent les valeurs maximales de niveaux de Fermi déduits des expériences. Les lignes en pointillés indiquent les valeurs maximales des niveaux de Fermi calculés. Tiré de [ZHANG et al., 1998].

non radiatives.

## 1.3.2 Faiblesses de ZnO

### 1.3.2.1 L'asymétrie du dopage

Pour les applications opto-électroniques, le contrôle des dopages  $p$  et  $n$  est indispensable. Mais le contrôle simultané de ces deux dopages dans les matériaux à grande bande interdite est difficile : le dopage est dit asymétrique [ZHANG et al., 1998]. Pour ZnO, le dopage non intentionnel est de type  $n$ , alors que le dopage de type  $p$  est très difficile à obtenir. Ceci est attribué aux positions des maxima de la bande de conduction et de valence qui sont relativement bas par rapport aux positions minimales et maximales du niveau de Fermi (figure 1.8). Les défauts intrinsèques que sont la lacune d'oxygène ( $V_O$ ) et le zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) ne sont pas la cause du dopage  $n$  non intentionnel. En effet,  $V_O$  est un donneur profond et  $Zn_i$  est certes un donneur superficiel, mais son énergie de formation est très élevée [MORKOC et OZGUR, 2009 ; LOOK et al., 1999]. Par contre,

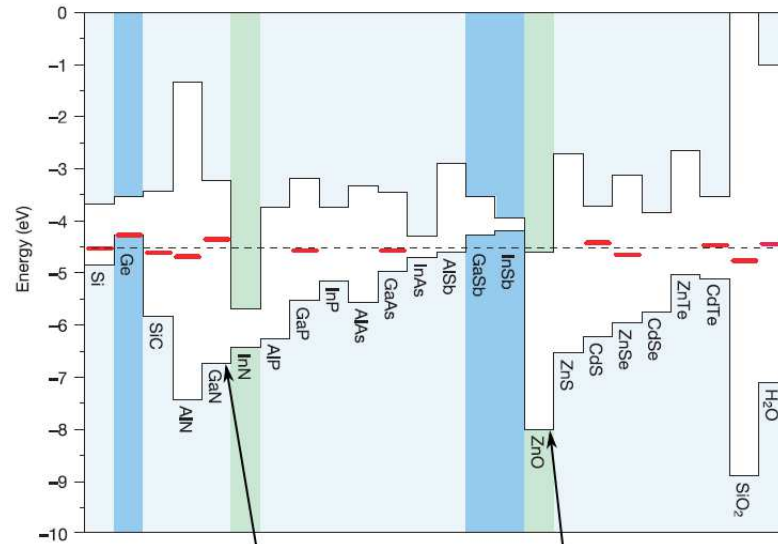


FIGURE 1.9 – Position des bandes de valence et de conduction pour différents matériaux dont ZnO et GaN : ZnO a une bande de valence relativement basse par rapport à GaN, lui même relativement bas par rapport à bon nombre de matériaux. Le niveau de l'hydrogène est situé autour d'un niveau marqué en pointillés pour tous ces matériaux, et il est dans la bande de conduction de ZnO ce qui montre que H est alors un donneur [WALLE et NEUGEBAUER, 2003].

ces défauts intrinsèques peuvent compenser les éventuels accepteurs : lors du dopage  $p$ , le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence, et l'énergie de formation des niveaux donneurs diminue. C'est par ce phénomène de compensation (qui n'est pas forcément uniquement dû aux défauts intrinsèques) que le niveau de Fermi atteint ses bornes minimale et maximale [ZHANG et al., 1998]. Le dopage  $p$  est relativement difficile, mais a été démontré dans ZnS et ZnSe, ce qui peut se comprendre sur le graphique de la figure 1.8. GaN n'est pas représenté, mais un article donne les bandes d'énergie de GaN et ZnO : elles sont reproduites sur la figure 1.9. La bande de valence de GaN est assez basse ce qui explique le dopage  $p$  de qualité moyenne dans GaN. Celle de ZnO est encore plus basse, le dopage  $p$  est donc plus difficile que dans GaN.

**Dopage  $n$**  ZnO est un matériau très prometteur pour être utilisé comme oxyde conducteur transparent. Le dopage  $n$  intentionnel se fait généralement avec des éléments de la colonne III en substitution du zinc, notamment Al, Ga, et In. Des concentrations d'électrons de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  avec des résistivités de  $10^{-4} \text{ ohm.cm}$  ont été obtenues [MINAMI, 2005].

La concentration d'électrons résiduelle minimale observée est de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  pour du ZnO non intentionnellement dopé [TAINOFF et al., 2011]. Les concentrations résiduelles observées dans la littérature sont généralement beaucoup plus élevées, de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Le dopage  $n$  non intentionnel serait dû aux impuretés résiduelles qui peuvent être présentes dans le matériau source (telles que Al, Ga et In), ou à l'hydrogène [WALLE et NEUGEBAUER, 2003] qui peut se retrouver dans la plupart des méthodes de croissance. Réduire la concentration résiduelle d'électrons est un préalable indispensable



pour espérer obtenir le dopage  $p$ .

**Dopage  $p$**  Comme nous l'avons dit, le dopage  $p$  est difficile notamment à cause de la compensation, qui peut causer son instabilité [BARNES et al., 2005]. Un facteur aggravant peut être la faible solubilité du dopant [YAMAMOTO et KATAYAMA-YOSHIDA, 1999], ou la formation de précipités avec celui-ci [LEE et al., 2006]. Enfin un dernier problème est que beaucoup d'accepteurs ont des énergies d'ionisation trop élevées pour donner suffisamment de trous [PARK et al., 2002a ; LEE et al., 2006]. Le dopage  $p$  peut se faire avec un élément de la colonne I tel que Li, Na, K, Cu ou Ag en substitution de Zn, ou par un élément de la colonne V tel que N, P, As ou Sb en substitution de O. Li, Na et K seraient relativement superficiels d'après des calculs, mais ils ont aussi tendance à occuper les sites interstitiels à cause de leur faible rayon atomique : ils deviennent ainsi donneurs [PARK et al., 2002a]. De plus, Na-O et K-O ont des longueurs de liaison plus grandes que la liaison Zn-O, ce qui induit des contraintes et favorise la formation de défauts intrinsèques compensateurs. Les rayons atomiques de P et As sont beaucoup plus grands que celui de O, ces atomes sont donc plus susceptibles d'être en site Zn [PARK et al., 2002a]. Malgré tout, un mécanisme accepteur impliquant As ou P en site Zn couplé à deux lacunes de zinc pourrait donner un complexe accepteur [LIMPIJUMNONG et al., 2004 ; LEE et al., 2006], et  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  pourrait aussi être accepteur. Cependant ces études théoriques n'ont pas été appuyées par des preuves expérimentales [LIMPIJUMNONG et al., 2010]. N serait donc l'élément le plus adapté de la colonne V pour le dopage  $p$  : avec un rayon ionique proche de l'oxygène, il est plus susceptible d'être en site O. De plus c'est l'élément le plus électro-négatif de la colonne, l'énergie d'ionisation serait donc relativement plus faible. Mais la solubilité de N n'est pas élevée : de quelques  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $440^\circ\text{C}$  à moins de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à  $950^\circ\text{C}$  [KOMATSU et al., 2002 ; SUMIYA et al., 2003 ; TSUKAZAKI et al., 2004]. Plus gênant, des publications récentes tendent à montrer que N en site O serait un accepteur profond [LYONS et al., 2009 ; TARUN et al., 2011]. Pour pallier ces problèmes, il a été proposé des techniques de codopage, qui pourraient permettre d'augmenter la solubilité tout en baissant l'énergie d'ionisation de l'accepteur [YAMAMOTO et KATAYAMA-YOSHIDA, 1999 ; LI et al., 2006 ; CHEN et al., 2010a ; DUAN et al., 2011]. En introduisant un accepteur (N) et un donneur (Al, Ga, In) avec un ratio de 2 pour 1, l'ionisation de N serait favorisée par l'interaction forte avec le donneur voisin [YAMAMOTO et KATAYAMA-YOSHIDA, 1999]. D'ailleurs, un modèle avec un complexe accepteur N-H-N a récemment été proposé pour expliquer le niveau accepteur à 180 meV lié à N [LAUTENSCHLAEGER et al., 2011], en apparente contradiction avec le niveau à 1,3 eV de N en site O [LYONS et al., 2009 ; TARUN et al., 2011]. Il faut tout de même garder en tête qu'un donneur seul (non complexé) va lui être donneur et participer à la compensation [LEE et al., 2001a].

Malgré toutes les difficultés que nous venons de présenter pour le dopage  $p$  de ZnO, les publications rapportant un tel dopage sont très nombreuses. Cependant, les analyses

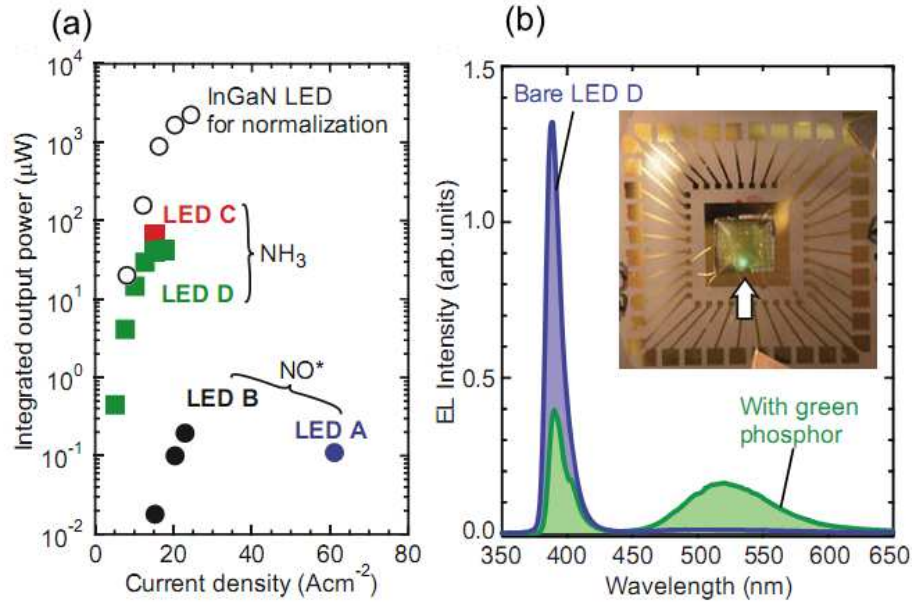


FIGURE 1.10 – LED à hétérojonction simple ZnO / ZnMgO. (a) Puissance émise en fonction de la densité de courant pour les 4 LED ZnO fabriquées, comparées avec une LED InGaN commerciale. (b) Spectre d'EL avec et sans phosphore, et image de la LED avec phosphore dans le laboratoire éclairé. Source[NAKAHARA et al., 2010].

des résultats présentés sont parfois sujettes à caution. Un spectre de photoluminescence (PL) ne prouve pas à lui seul le dopage  $p$ , et des recombinaisons sur des niveaux accepteurs sont parfois avancées trop vite. Les courbes intensité / tension avec un comportement redresseur sont parfois présentées comme caractéristiques d'une diode sans que soit montré le caractère ohmique des contacts. Enfin, les résultats d'électroluminescence (EL) présentés montrent souvent une émission large et/ou faible, pas toujours dans l'UV, dont l'origine n'est pas toujours bien comprise. Les mesures d'effet Hall par la technique Van der Pauw sont également souvent présentées comme des preuves du dopage  $p$ . Mais cette technique présente de nombreux artefacts lorsque les mesures se font sur un échantillon non homogène tel que deux couches de différentes conductivités (par exemple lors de la croissance en homoépitaxie sur un substrat ZnO de type  $n$ ), une couche avec un mélange de type  $p$  et  $n$ , une interface avec un substrat isolant, des couches avec de nombreux défauts tels que des joints de grain ou des fautes d'empilement. . . Le modèle classique n'est alors plus valide et les résultats peuvent être mal interprétés. Deux publications montrent que le signe de la constante de Hall peut être inversé dans de tels milieux non homogènes [OHGAKI et al., 2008 ; BIERWAGEN et al., 2008]. De plus, des articles montrent par des techniques de mesures locales de la résistivité qu'un mélange de type  $n$  et  $p$  est obtenu selon la morphologie de l'échantillon [KRTSCHIL et al., 2005 ; KRTSCHIL et al., 2007], et que les impuretés sont plus susceptibles de s'incorporer sur les défauts [DADGAR et al., 2005]. D'ailleurs, des accepteurs localisés sur des fautes d'empilement ont été mis en évidence [SCHIRRA et al., 2008]. Enfin, les publications sur le dopage  $p$  qui ne sont pas suivies de réalisation de dispositifs corrects laissent penser que la reproductibilité n'est



pas assurée, ou que la qualité du dopage  $p$  n'est pas satisfaisante. Quelques articles se démarquent cependant. Concernant ZnO en couches minces, des chercheurs de l'université de Tohoku et de l'entreprise ROHM (Japon) ont réalisé une LED par MBE avec du ZnMgO de type  $p$  (en dopant avec  $\text{NH}_3$ ) sur du ZnO de type  $n$  [NAKAHARA et al., 2010]. Il est intéressant de noter que les meilleurs résultats de la littérature sont obtenus avec ZnMgO : des calculs *ab-initio* vont dans ce sens et montrent que l'énergie d'ionisation de l'accepteur serait plus faible dans l'alliage [LI et al., 2006 ; CHEN et al., 2010a]. Les résultats des LED sont présentés sur la figure 1.10 : la puissance émise sous forme d'UV est raisonnable par rapport aux LED commerciales à base de GaN (entre 2 et 10 fois moins de lumière environ à densité de courant égale), d'autant plus que les LED ZnO fabriquées ici ne comportent pas de puits quantiques. La lumière émise par la LED ZnO UV combinée avec un phosphore vert est visible dans le laboratoire éclairé. Un autre groupe montre de l'électroluminescence dans l'UV d'une LED à base de ZnO avec ZnMgO dopé de type  $p$  par un plasma de  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ , lors de la croissance en MBE assistée par plasma [KATO et al., 2011]. Les autres résultats probants sont obtenus sur des LED à nanofils. Un groupe a montré par des mesures de transistor à effet de champ [CAO et al., 2008] et des courbes intensité-tension (I-V) que des nanofils élaborés par ablation laser et dopés au phosphore étaient de type  $p$  [WILLANDER et al., 2009b]. Cependant la LED fabriquée à partir de ces nanofils n'émettait que faiblement dans le bleu vert (visible à l'œil nu mais seulement dans l'obscurité). Du dopage  $p$  avec le phosphore dans des nanofils élaborés par déposition en phase vapeur a également été obtenu par le groupe de Z.L. Wang. Des courbes I-V montrent un comportement redresseur et une LED est obtenue, bien qu'elle émette plus fortement dans le visible que dans l'UV [CHEN et al., 2010b]. Ces mêmes nanofils de type  $p$  donnent une tension positive lorsque les fils sont étirés par une pointe de microscope à force atomique, contrairement aux nanofils de type  $n$  qui donnent une tension négative [LU et al., 2009]. Enfin, un laser pompé électriquement a été démontré dans des nanofils de ZnO dopés Sb pour la partie  $p$  [CHU et al., 2011].

La maîtrise du dopage  $p$  demande le contrôle des défauts ponctuels intrinsèques afin d'éviter autant que possible la compensation, de comprendre le rôle des défauts étendus dans le dopage  $p$ , et de réduire les impuretés donneuses. De plus, il semble plus facile de doper ZnMgO de type  $p$  que ZnO [NAKAHARA et al., 2010 ; KATO et al., 2011 ; LI et al., 2006 ; CHEN et al., 2010a]. Certains cherchent aussi à contourner ce difficile problème, en utilisant des hétéro-jonctions avec d'autres matériaux tels que par exemple Si- $p$  [LUPAN et al., 2010b ; LEE et al., 2011], GaN- $p$  [LUPAN et al., 2010c], ou des polymères [WILLANDER et al., 2009a ; BANO et al., 2010].

### 1.3.2.2 Propriétés mécaniques

Nous comparons ici la limite de déformation plastique de ZnO avec d'autres matériaux semi-conducteurs. Celle-ci est faible pour ZnO, notamment par rapport à GaN. Cela

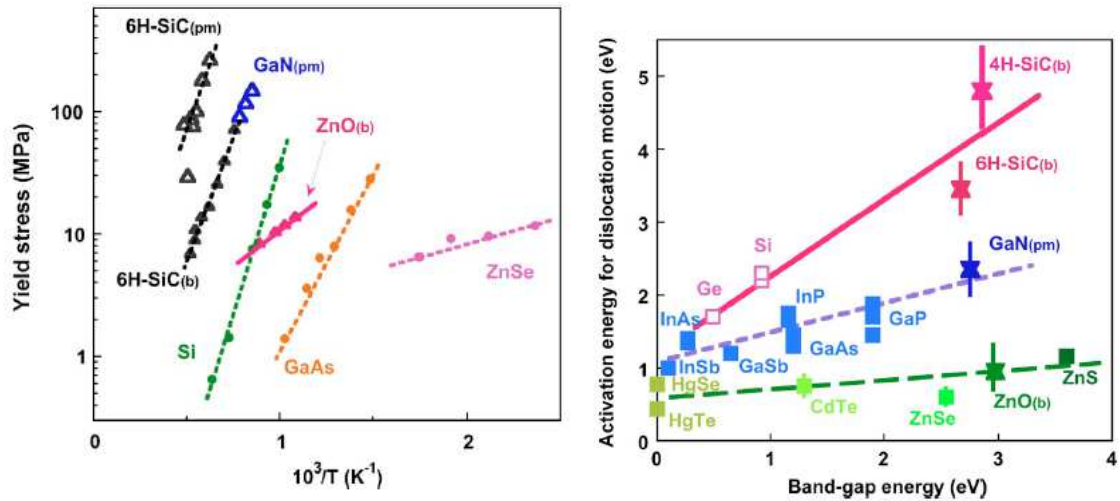


FIGURE 1.11 – A gauche, limite de déformation plastique de différents matériaux semi-conducteurs en fonction de l'inverse de la température. A droite énergie d'activation du mouvement d'une dislocation en fonction de l'énergie de bande interdite. D'après [YONENAGA et al., 2008].

signifie que lors de l'application d'une contrainte, des dislocations seront plus facilement induites dans ZnO que dans GaN. La mobilité des dislocations est également relativement forte dans ZnO [YONENAGA et al., 2008]. Les données pour différents semi-conducteurs, synthétisées par Yonenaga *et al.*, sont reprises dans la figure 1.11. Ces données montrent que lors de la fabrication d'hétéro-structures, les dislocations se formeront relativement plus facilement dans ZnO que dans GaN. D'autre part, la croissance en homo-épitaxie sur des substrats ou des nanofils sans dislocations est indispensable pour que les dislocations très mobiles ne se propagent pas des les hétéro-structures.

## 1.4 Problématiques

Dans cette thèse, nous avons étudié ZnO notamment par microscopie électronique en transmission (MET), dans l'optique de son utilisation pour des LED blanches. Nous avons vu que plusieurs possibilités existaient avec les alliages de GaN pour faire de telles LED. Pour ZnO, l'approche retenue par notre équipe est de faire une LED dans le proche UV couplée avec des luminophores émettant dans le RVB. En effet, l'alliage ZnCdO ne permet pas de produire de lumière rouge contrairement à InGaN. On pourrait également penser à faire une LED bleue avec un puits de ZnCdO dans ZnO, mais on se heurterait aux mêmes problèmes que pour les LED bleues d'InGaN, en terme de rendu de couleur notamment.

Pour faire une LED proche UV, nous avons opté pour une structure à puits quantiques de ZnO dans ZnMgO. Si le puits est rugueux (épaisseur qui varie) ou s'il y a des fluctuations d'alliage dans la barrière, il peut y avoir un confinement supplémentaire dans le plan

du puits. Ce phénomène a été observé à basse température dans des puits ZnO/ZnMgO [MAKINO et al., 2003]. Mais les énergies de localisation sont ici faibles et ne permettent pas de localiser latéralement les porteurs à température ambiante. Il n'y a donc pas un confinement supplémentaire efficace dans le plan du puits comme cela se produit dans l'alliage InGaN. Il est donc encore plus crucial que pour les LED InGaN d'avoir un matériau sans défauts cristallins, qui nuiraient à l'émission de lumière. Il faut donc soit faire des croissances en homo-épitaxie, c'est-à-dire avec un substrat de ZnO (voire de ZnMgO), soit utiliser des nanofils dont la structure cristalline est à priori de bonne qualité même lors de la croissance en hétéro-épitaxie. L'autre problématique importante est bien sûr l'étude du dopage  $p$ , qui est un préalable à la fabrication de LED ZnO, à moins d'opter pour des hétéro-jonctions avec d'autres matériaux de type  $p$ . Dans ce contexte, nous allons présenter les trois problématiques de la thèse : l'étude des mécanismes de croissance des nanofils de ZnO, l'étude de multi-puits quantiques cœur-coquille sur ces nanofils, et enfin le dopage  $p$  par implantation ionique de ZnO massif ou sous forme de nanofils.

### 1.4.1 Mécanismes de croissance des nanofils de ZnO

Malgré les nombreuses publications sur la croissance de nanofils sans catalyseur, celle-ci reste mal comprise. Les nanofils croissent dans une direction privilégiée, la direction  $+c$  [IWANAGA et SHIBATA, 1972 ; IWANAGA, 1972 ; WANG et al., 2003b], probablement à cause d'incorporation différentes selon les faces  $\pm c$  [NA et PARK, 2010]. Des nanofils au sommet de pyramides sont souvent observés, sans explication. Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons à la relation entre la polarité cristalline et la morphologie des nanostructures, lors de la croissance de nanofils et nano-pyramides de ZnO sur substrat de saphir. Nous verrons qu'avec des substrats de ZnO de polarité donnée, la forme des nanostructures peut être contrôlée. Le même procédé s'applique d'ailleurs aux nanostructures de GaN qui poussent sous forme de nanofils ou pyramides selon la polarité du substrat de GaN. Les mécanismes de germination des nanofils de ZnO de polarité Zn sur saphir et sur ZnO de polarité O seront explorés.

D'autre part, l'absence de défauts cristallins dans les nanofils n'est pas vraiment prouvée ni expliquée. Nous nous intéresserons dans la suite du chapitre 3 aux propriétés structurales des nanofils, qui ne présentent ni fautes d'empilement, ni dislocations. Nous discuterons alors les différents mécanismes d'élimination des dislocations émergentes lors de la croissance des nanofils de ZnO sur saphir. Nous ferons le lien entre ces propriétés structurales et les bonnes propriétés optiques.

### 1.4.2 Puits quantiques cœur-coquille sur nanofils

Nous avons vu qu'une structure à puits quantiques permettait d'augmenter la probabilité de recombinaison des électrons et des trous dans une LED. Les croissances de

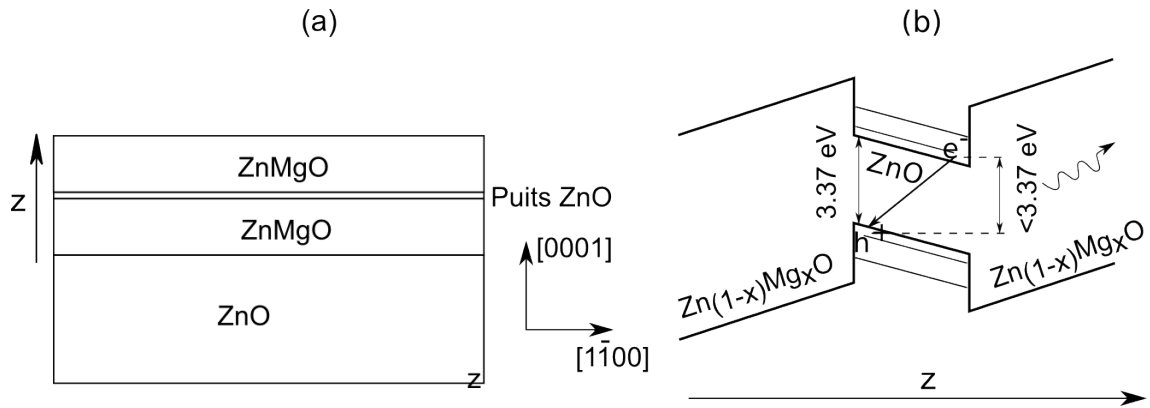


FIGURE 1.12 – (a) Schéma de la structure : substrat de ZnO (0001), couche barrière de ZnMgO, puits quantique de ZnO, barrière de ZnMgO. (b) Diagramme de bande avec le champ électrique interne présent dans la direction [0001]. Les électrons et les trous sont séparés spatialement et l'émission de photon se fait à une énergie plus faible que l'énergie de bande interdite.

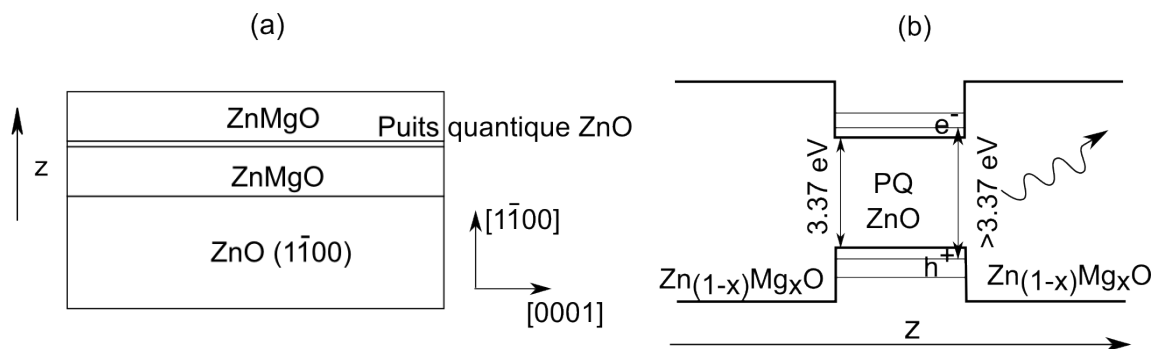


FIGURE 1.13 – (a) Schéma de la structure : substrat de ZnO ( $1\bar{1}00$ ), couche barrière de ZnMgO, puits quantique de ZnO, barrière de ZnMgO. (b) Diagramme de bande : l'émission se fait à une énergie supérieure à la bande interdite du fait du confinement quantique.

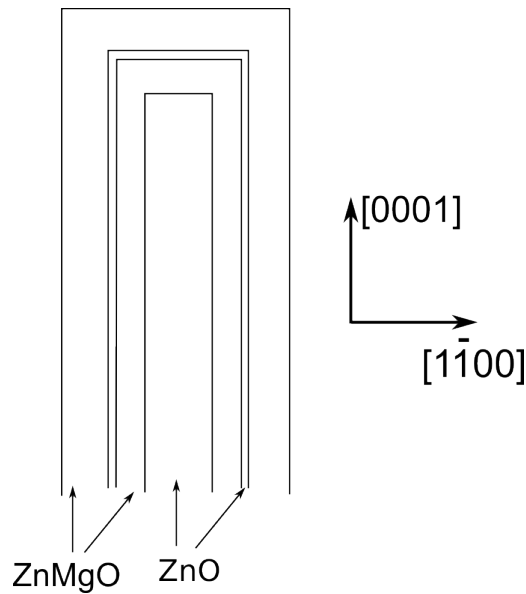


FIGURE 1.14 – Schéma d'un puits quantique cœur-coquille de ZnO sur un nanofil de ZnO avec deux barrières de ZnMgO. Le puits comporte une partie axiale au sommet et une partie radiale tout autour.

couches minces se faisant généralement dans la direction  $c$  (sur substrat de saphir ou substrat de ZnO (0001)), le puits quantique est alors dans les plans (0001) (figure 1.12 (a)). Or ZnO est un matériau polaire et l'effet Stark confiné quantique diminue alors l'efficacité du puits. Cet effet consiste en la séparation spatiale des électrons et des trous à cause du champ électrique interne dû à la polarisation spontanée et au champ piézoélectrique. Les recombinaisons sont alors moins probables, et la lumière émise est décalée vers le rouge par rapport à la longueur d'onde correspondant à la bande d'énergie interdite (figure 1.12 (b)). Ce mécanisme a été clairement mis en évidence dans GaN [LEROUX et al., 1998], puis dans ZnO [MORHAIN et al., 2005]. Il faut noter que le champ électrique interne spontané est de l'ordre de  $10^6$  V/cm. Le champ électrique externe appliqué sur une LED est lui de l'ordre de  $10^4$  V/cm. Ce dernier est donc relativement faible, et son influence négligeable. Pour s'affranchir de l'effet Stark, on peut faire croître les hétérostructures dans les plans  $\{1\bar{1}00\}$  (figure 1.13 (a)) pour ne plus avoir de champ électrique interne : les électrons et les trous ne sont pas séparés spatialement, et la lumière émise est décalée vers l'UV du fait du confinement quantique (figure 1.13 (b)) [WALTEREIT et al., 2000]. De plus, nous avons évoqué le fait qu'un puits quantique puisse être saturé de porteurs. Pour une hétéro-structure en couches minces, ce problème peut être résolu en élaborant plusieurs puits quantiques.

Dans ce contexte, l'intérêt des nanofils est donc double. Premièrement, l'effet Stark peut être évité en faisant croître des hétérostructures radiales sur les faces latérales des nanofils qui, nous le verrons au chapitre 3, sont non polaires. Un puits quantique cœur-coquille sur un nanofil est schématisé sur la figure 1.14. Deuxièmement, le volume de puits quantiques est beaucoup plus grand pour une LED à nanofil cœur-coquille, relative-

ment à une LED en couches minces.

Des puits quantiques cœur-coquille sur nanofil de ZnO ont été élaborés par MOVPE [JANG et al., 2006 ; BAE et al., 2006], puis par ablation laser [CAO et al., 2009 ; LANGE et al., 2011]. Cependant, l'efficacité de ces structures à la température ambiante n'est pas connue. D'autre part, les puits quantiques démontrés par MOVPE le sont sur des nanofils orientés aléatoirement, ce qui rend difficile l'intégration de ceux-ci dans un dispositif. Les nanofils élaborés par ablation laser sont eux bien verticaux, par contre la densité de nanofils est nécessairement très faible pour pouvoir faire une croissance radiale. Nos croissances par MOVPE permettent d'avoir à la fois une densité de nanofils importante et des nanofils verticaux, ce qui autorise l'intégration dans des dispositifs tel que les LED [LATU-ROMAIN et al., 2008]. Enfin, il n'y a pas dans ces publications d'étude couplée MET / photoluminescence (PL), qui permet de corrélérer le rendement quantique interne à la présence de défauts structuraux non radiatifs. Au chapitre 4, nous étudierons des nanofils de ZnO denses et verticaux avec trois puits quantiques cœur-coquille. Nous optimiserons la composition de la couche barrière en ZnMgO de façon à éliminer les dislocations dues au désaccord de maille entre ZnO et ZnMgO. Nous verrons que le rendement quantique interne mesuré par PL est corrélé à l'éventuelle présence de défauts.

D'autre part, les mécanismes de relaxation des contraintes ont été très étudiés dans les couches minces mais presque pas dans les nanofils cœur-coquille. La forme du nanofil fait que les systèmes de glissement des dislocations sont différents. Nous observerons le type des dislocations créées lors de la relaxation des contraintes dans les nanofils ZnO / ZnMgO, et verrons comment elles participent à la relaxation des contraintes dans les directions axiale et radiale du nanofil.

### 1.4.3 Dopage $p$ par implantation ionique d'azote

La dernière problématique étudiée dans cette thèse sera présentée dans le chapitre 5 et concerne les essais de dopage  $p$  par implantation ionique d'azote. L'implantation ionique est une technique qui consiste à accélérer à forte tension (de l'ordre de 100 kV) des ions d'une espèce dopante. Ainsi, ces ions sont implantés dans le matériau cible sur des profondeurs typiques de quelques centaines de nm. De plus, la zone, la profondeur et la dose implantées peuvent être contrôlées précisément. Cette technique est particulièrement intéressante car elle permet de dépasser la solubilité de l'azote dans le matériau pour ainsi introduire plus de trous. D'autre part, l'azote est potentiellement le meilleur élément de la colonne V pour le dopage  $p$ , du fait de son rayon ionique (proche de celui de l'oxygène) et de sa forte électronégativité. Par contre, les ions ont une forte énergie lorsqu'ils pénètrent dans le matériau, et de nombreux défauts (ponctuels et étendus) sont créés par l'implantation. Ces défauts dégradent les propriétés optiques et électriques du matériau en piégeant les porteurs de charge. Des recuits sont donc effectués pour guérir ces défauts. Toute la difficulté est de réussir à guérir les défauts, sans toutefois désactiver le dopant.

Dans le cas particulier de l'implantation d'azote, la nature cristallographique des défauts étendus induits n'est pas déterminée, et l'effet du recuit sur les défauts étendus n'a pas été observé par MET. De plus, il n'y a pas d'études couplant la guérison des défauts structuraux avec les propriétés optiques et électriques du matériau. Dans le chapitre 5, nous nous intéresserons donc à la nature des défauts d'implantations azote. Puis nous étudierons le comportement de ces défauts lors du recuit. Nous comparerons le cas de l'implantation d'un substrat de ZnO à celui de nanofils de ZnO, dans lesquels la guérison est facilitée par les surfaces libres. Enfin, nous nous intéresserons à l'activation des accepteurs en fonction de la température de recuit.

# Chapitre 2

## MET et cristallographie de ZnO

### Sommaire

<b>2.1 Préparation des échantillons</b>	<b>44</b>
2.1.1 Préparation des échantillons de ZnO massif	44
2.1.2 Préparation des échantillons de nanofils	47
<b>2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)</b>	<b>50</b>
2.2.1 Deux ondes et faisceau faible	50
2.2.2 Diffraction en faisceau convergent (CBED)	53
<b>2.3 Cristallographie de ZnO</b>	<b>54</b>
2.3.1 Notation de Miller-Bravais	54
2.3.2 Réseau réciproque de la structure hexagonale compacte	56
2.3.3 La structure wurtzite de ZnO	57
2.3.4 Types de défauts structuraux	59

Après avoir exposé l'intérêt de l'étude de ZnO pour l'éclairage à l'état solide au chapitre 1, nous allons maintenant donner quelques éléments sur la microscopie électronique en transmission (MET) ainsi que sur la cristallographie de ZnO. Nous expliquerons les techniques de préparation des échantillons que nous avons utilisées pour MET. Puis nous rappellerons quelques éléments pour comprendre deux techniques largement utilisées dans cette thèse : la microscopie deux ondes et faisceau faible, et la diffraction en faisceau convergent. Enfin, nous donnerons la structure cristallographique de ZnO, le type des défauts structuraux présents dans ce matériau et les différents systèmes de glissement.



## 2.1 Préparation des échantillons

Parfois rébarbative, la préparation d'échantillons est une étape cruciale de la microscopie électronique en transmission. L'objectif est d'obtenir de grandes zones (de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^2$ ) transparentes aux électrons (épaisseur inférieure à quelques centaines de nm), le tout sans introduire d'artéfacts lors de la préparation. Les différentes méthodes utilisées dans cette thèse sont présentées, avec leurs avantages et inconvénients. Un site internet récapitule toutes les techniques de préparation d'échantillons [TEMSAMPREP, 2011].

### 2.1.1 Préparation des échantillons de ZnO massif

Dans cette thèse, la préparation d'échantillons massifs s'est faite soit par polissage mécanique suivi d'un amincissement ionique, soit par un polissage mécano-chimique en biseau.

#### 2.1.1.1 Polissage puis bombardement ionique

Cette méthode de préparation est classique, et assez robuste. Pour protéger la zone d'intérêt, deux morceaux de l'échantillon (dimensions :  $1,5 \leq x \leq 3 \text{ mm}$ ,  $5 \leq y \leq 10 \text{ mm}$ ) sont collés face contre face. Des "sandwichs" d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$  sont découpés à la scie à fil. Pour les échantillons fragiles tels que ZnO implanté, un enrobage de ce sandwich par une goutte de colle est effectué. L'échantillon est ensuite poli sur les deux faces avec des disques diamantés, de taille de grains décroissante (jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ ), pour atteindre une épaisseur finale de 10 à 20  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est encore relativement solide à cette épaisseur, d'où la robustesse de la méthode. Il est ensuite collé sur une rondelle de cuivre, puis aminci par bombardement d'ions argons accélérés à 3 kV sous faible incidence ( $6^\circ$ ). Nous avons utilisé un PIPS (*Precision ion polishing system*, marque Gatan), équipé d'un module basse tension. Le bombardement ionique est la source d'une abrasion : au bout de quelques minutes à plusieurs heures, un trou se forme au centre du "sandwich". Si l'abrasion est stoppée au début de la formation du trou, de grandes zones (quelques  $\mu\text{m}^2$ ) transparentes aux électrons sont présentes au bord du trou. L'abrasion ionique est la cause de plusieurs artéfacts. Il peut y avoir abrasion du cuivre de la rondelle et redéposition sur l'échantillon. Le plus gros problème pour ZnO est la formation de boucles de dislocations [COUDERC et al., 1995]. Celles-ci donnent le contraste en "peau d'orange" qui est observable par exemple sur la pyramide de ZnO amincie par des ions argons accélérés à 3 kV (figure 2.1). Leur nombre peut être diminué en terminant par une abrasion à plus basse tension (jusqu'à 0,1 kV) [VENNEGUES et al., 2008], mais le résultat n'est pas toujours reproductible. Selon les échantillons, on peut s'en accommoder. Mais dans le cas de l'étude des défauts d'implantation ionique, qui sont précisément des boucles de dislocations,

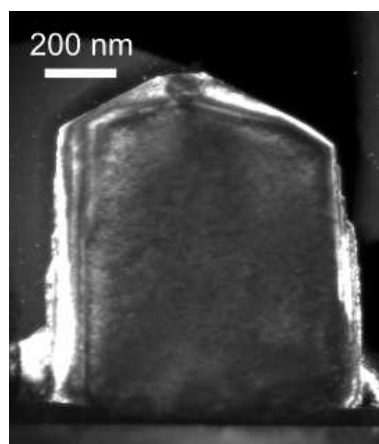


FIGURE 2.1 – Pyramide de ZnO amincie par bombardement ionique. Les points noirs qui donnent un aspect de "peau d'orange" sont causés par des boucles de dislocations de taille nanométrique. Celles-ci sont des artéfacts dus au bombardement ionique.



FIGURE 2.2 – Support de polissage à trois pieds réglables (*tripod*) [TEMSAMPREP, 2011].

cette méthode n'est pas adaptée : nous lui avons préféré le polissage mécano-chimique en biseau.

### 2.1.1.2 Polissage mécano-chimique en biseau

Cette méthode a été développée initialement pour le silicium (voir description très précise de Voyles [VOYLES et al., 2003]), et a été adaptée pour d'autres matériaux tel que GaN [OKUNO et al., 2008]. L'idée est de polir l'échantillon en biseau (avec un angle de 1 à quelques degrés), pour obtenir des zones minces au bout de ce biseau. Le polissage se fait dans un premier temps avec des disques de taille de grains décroissante (jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ ) et à l'eau. Puis avec un disque avec une taille de grain 0,5  $\mu\text{m}$  avec un lubrifiant. Enfin avec un feutre et une solution de silice colloïdale (référence *nalco 2360*). La première face est polie sans angle, la deuxième avec un angle de 3 degrés pour un substrat de ZnO. Des angles plus petits sont utilisés pour le silicium (1°), ce qui permet d'avoir des zones fines plus larges. Par contre, la pointe du biseau est plus fragile et se casse lors du polissage de



FIGURE 2.3 – Polisseuse semi-automatique *Allied Multiprep* utilisée pour le polissage en biseau

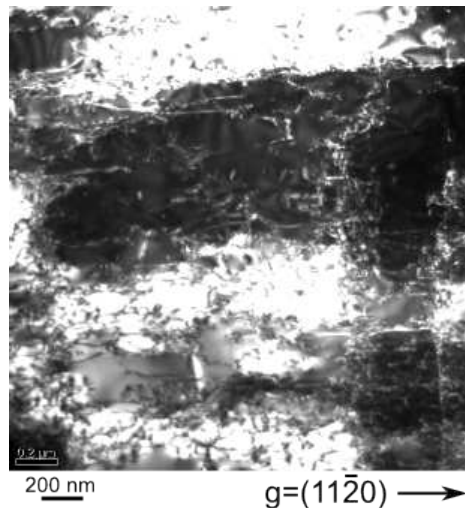


FIGURE 2.4 – Image MET avec  $\mathbf{g} = [11\bar{2}0]$  d'un substrat de ZnO préparé par polissage en biseau. Zone particulièrement riche en dislocations de vecteur de Burgers  $\mathbf{a}$ , introduites par la préparation d'échantillon.

ZnO. Pour polir, on peut utiliser une polisseuse classique et un *tripod* (figure 2.2). Nous avons préféré utiliser la polisseuse dédiée *Multiprep* de la marque *Allied* (figure 2.3). Cette polisseuse semi-automatique présente plusieurs avantages. Elle permet d'utiliser au mieux les disques de polissage en utilisant toute leur surface, et en ne polissant que l'échantillon et pas les pieds du *tripod*. Mais surtout, la préparation est plus reproductible, car la pression sur l'échantillon est contrôlée et réglable. Enfin, il est parfois utile de polir mécano-chimiquement pendant plusieurs dizaines de minutes : le fait de pouvoir laisser travailler la machine seule au lieu de tenir le *tripod* est appréciable.

Cette méthode supprime les artéfacts de l'abrasion ionique (redépôt et boucles de dislocation), mais il faut prendre garde à un autre artéfact, particulièrement pour ZnO qui est un matériau relativement ductile (voir partie 1.3.2.2). Par déformation plastique, des dislocations de vecteur de Burgers  $\mathbf{a}$  peuvent être créées, comme on peut le voir sur

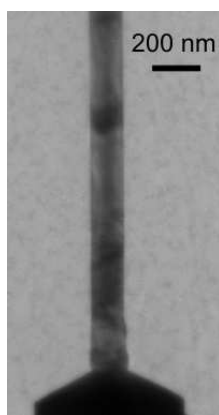


FIGURE 2.5 – Images MET d'un nanofil de ZnO : la préparation classique (enrobage des nanofils par la colle) déforme le nanofil et cause des franges dues à la courbure du matériau, voire dans certains cas des dislocations.

la figure 2.4. En principe, ces défauts devraient être éliminés lors du polissage mécano-chimique qui est plus doux, mais ce n'est pas toujours le cas dans la pratique. Il faut alors espérer que les artefacts ne soient pas sur la zone d'intérêt.

### 2.1.2 Préparation des échantillons de nanofils

Les nanofils de ZnO généralement observés dans cette thèse faisaient quelques  $\mu\text{m}$  de long pour un diamètre de l'ordre de 200 nm. Ils sont donc suffisamment minces pour être directement observés en microscopie électronique en transmission. Différentes techniques de préparation pour l'observation des nanofils ont été utilisées.

#### 2.1.2.1 Carbone à trous

La technique la plus simple et la plus rapide est la dispersion des nanofils sur une grille de carbone à trous. Celle-ci est frottée sur le substrat qui supporte les nanofils. Certains fils peuvent être déformés plastiquement lors de cette étape. Pour éviter ce problème, il est possible de mettre les nanofils en solution grâce à un bac à ultra-sons, puis de mettre une goutte de cette solution sur la grille. La technique présente quelques désavantages. La présence du carbone qui soutient les nanofils change le contraste. Les nanofils peuvent bouger sous le faisceau électronique (ils sont seulement posés sur le carbone). Enfin, les nanofils sont orientés aléatoirement sur la grille, ce qui n'est pas pratique pour faire une étude de défauts en microscopie deux ondes.

#### 2.1.2.2 Polissage puis bombardement ionique

Cette méthode est l'adaptation de la méthode classique. Pour faire une vue transverse, on procède à un collage face contre face comme pour des couches minces (colle Gatan G1). La différence est qu'on ne presse pas trop le "sandwich", pour ne pas écraser

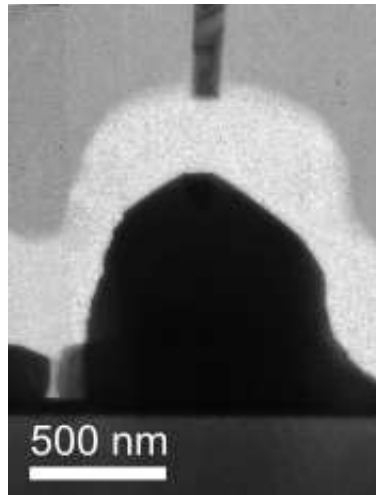


FIGURE 2.6 – Image MET d'un nanofil de ZnO arraché de sa pyramide par la colle.

les nanofils. On peut mettre le sandwich dans un dessiccateur avant le séchage afin d'enlever d'éventuelles bulles dans la colle. Ensuite, on procède aux étapes de la préparation classique, avec polissage et amincissement ionique. On pourrait aussi imaginer faire un polissage en biseau, mais cette méthode n'a pas été utilisée ici. L'avantage de la technique est de pouvoir observer le substrat ou la couche mince sous les nanofils. Les désavantages sont la consommation de temps, la présence de boucles de dislocations dues à l'amincissement ionique et la déformation des nanofils par la colle. Comme on peut le voir sur la figure 2.5, cette déformation induit des contrastes dans les nanofils car ceux-ci sont légèrement courbés. De plus, dans les zones plus fines, la colle peut se décoller du substrat et arracher les fils, comme on peut le voir sur la figure 2.6.

Pour faire une vue plane, on peut aligner les nanofils sur un substrat (de silicium par exemple) en frottant le substrat sur l'échantillon dans une seule direction. Ensuite, on colle le substrat avec les fils allongés face contre face, et on fait une préparation classique. Cette méthode marche bien pour des densités de fils relativement importantes. Sinon, il est trop peu probable d'avoir des fils dans la zone d'intérêt.

### 2.1.2.3 Coin clivé

Une technique largement utilisée dans cette thèse est celle des coins clivés. Cette technique a été proposée pour les nanofils par Martien Den Hertog, qui en fait une présentation détaillée dans sa thèse [DEN HERTO, 2009] et dans un article sur les nanofils de silicium [HERTOG et al., 2009]. Elle demande un peu de pratique, est un peu moins rapide que la dispersion sur carbone à trous, mais beaucoup plus rapide que la préparation classique par polissage. De petits morceaux triangulaires de substrats sont clivés, puis collés sur une rondelle de cuivre de manière à ce que les fils verticaux sur le substrat soit horizontaux sur la rondelle. L'avantage de cette technique est que les fils sont dans le vide, tous en épitaxie sur le substrat : ils sont facilement orientés, et il n'y a pas de changement de

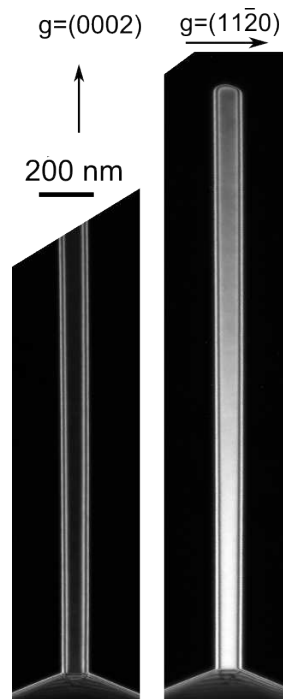


FIGURE 2.7 – Images MET en faisceau faible ( $g = (0002)$  et  $g = (11\bar{2}0)$ ) d'un nanofil de ZnO préparé par coin clivé : ni fautes d'empilement ni dislocations ne sont visibles.

contraste dû à la colle ou au carbone comme dans les deux précédentes méthodes. Il n'y a pas non plus de défauts d'implantation dus à l'amincissement ionique, ce qui donne de belles images sans artefacts, comme on peut le voir sur la figure 2.7. Le coin clivé devient vite épais : cette méthode n'est pas adaptée pour observer le substrat ou la couche mince présente sous les fils. Pour une très forte densité de nanofils, la méthode est également inadaptée. Enfin, de tels échantillons ne conviennent pas pour faire du STEM sur microscope corrigé : dans le cas d'un coin clivé de saphir, l'astigmatisme change fortement à cause des effets de charge.

#### 2.1.2.4 Sonde d'ions focalisée (FIB)

Le FIB (*focused ion beam*) est de plus en plus utilisé pour la préparation d'échantillons pour la MET. Notamment en microélectronique, où il est nécessaire de localiser la zone d'intérêt sur des *wafers* (substrats jusqu'à 300 mm de diamètre comportant des puces de taille micrométrique). C'est un instrument comportant une colonne électronique pour observer l'échantillon (c'est un microscope électronique à balayage) et une colonne ionique pour graver des zones localisées. Cette méthode est consommatrice de temps, et nécessite un équipement onéreux et en général assez peu disponible. De plus, elle génère des défauts tout comme l'amincissement ionique par ions argons. Nous nous en sommes servis pour préparer des nanofils en vue plane, pour lesquels la méthode classique par polissage après étalement des nanofils sur un substrat n'avait pas donné de résultats à cause de la trop faible densité des nanofils. Pour la préparation FIB, les nanofils sont également allongés

sur un substrat de silicium. Une couche de platine est déposée dans un évaporateur sous vide pour protéger les nanofils d'une irradiation par les ions. Sur le bord du substrat, il y a des zones beaucoup plus denses en nanofils. Après dépôt d'une couche de protection de platine de quelques centaines de nanomètres sous faisceau d'électrons puis sous faisceau d'ions, un morceau de quelques  $\mu\text{m}^3$  de Si avec une dizaine de nanofils alignés dessus est prélevé et déposé sur une rondelle de cuivre. Ensuite, l'échantillon est progressivement aminci jusqu'à obtenir une lame de 50 à 200 nm d'épaisseur.

## 2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

Quelques éléments utiles à la compréhension du manuscrit concernant la MET deux ondes et en faisceau convergent sont rappelés ici. Les autres techniques utilisées dans cette thèse que sont la MET haute résolution, la MET à balayage (*scanning transmission electron microscopy*, STEM) ne sont pas décrites ici. Disons simplement que le STEM permet, en utilisant un détecteur annulaire à grand angle (*high-angle annular dark field*, HAADF), d'avoir un contraste principalement de masse : les éléments lourds ou les parties de l'échantillon plus épaisses apparaissent plus brillantes sur l'image. Cette technique permet d'obtenir des informations différentes de la MET deux ondes où le contraste est principalement de diffraction : les défauts cristallins sont alors visibles car ils changent localement les conditions de diffraction en déplaçant les plans atomiques. Pour un exposé à la fois pédagogique et complet sur la MET, le lecteur pourra se reporter au livre de Williams et Carter [WILLIAMS et CARTER, 2009].

Plusieurs microscopes ont été utilisés durant cette thèse : pour la MET, un microscope Jeol 4000EX et un FEI Tecnai, pour le STEM, un microscope FEI Titan corrigé et un FEI Tecnai. Le FEI Titan corrigé permet de faire du STEM haute résolution. Sinon, le FEI-Tecnai est suffisant. De plus, ce dernier permet très simplement de passer du mode STEM au mode MET.

### 2.2.1 Deux ondes et faisceau faible

#### 2.2.1.1 Principe

La technique de MET à deux ondes signifie que l'échantillon est orienté en condition de Bragg. Sur un cliché de diffraction ne sont visibles que le faisceau direct au centre et un faisceau diffracté par une famille de plans (hkl). Avec un diaphragme objectif situé dans le plan de la diffraction, on sélectionne le faisceau direct au centre et on obtient ainsi une image en champ clair (figure 2.8 (a)). En inclinant le faisceau incident, le faisceau diffracté se retrouve au centre. En laissant le diaphragme objectif au même endroit, on obtient une image en champ sombre (figure 2.8 (b)).

Il y a en fait deux façons de faire des images en champ sombre : soit en conditions



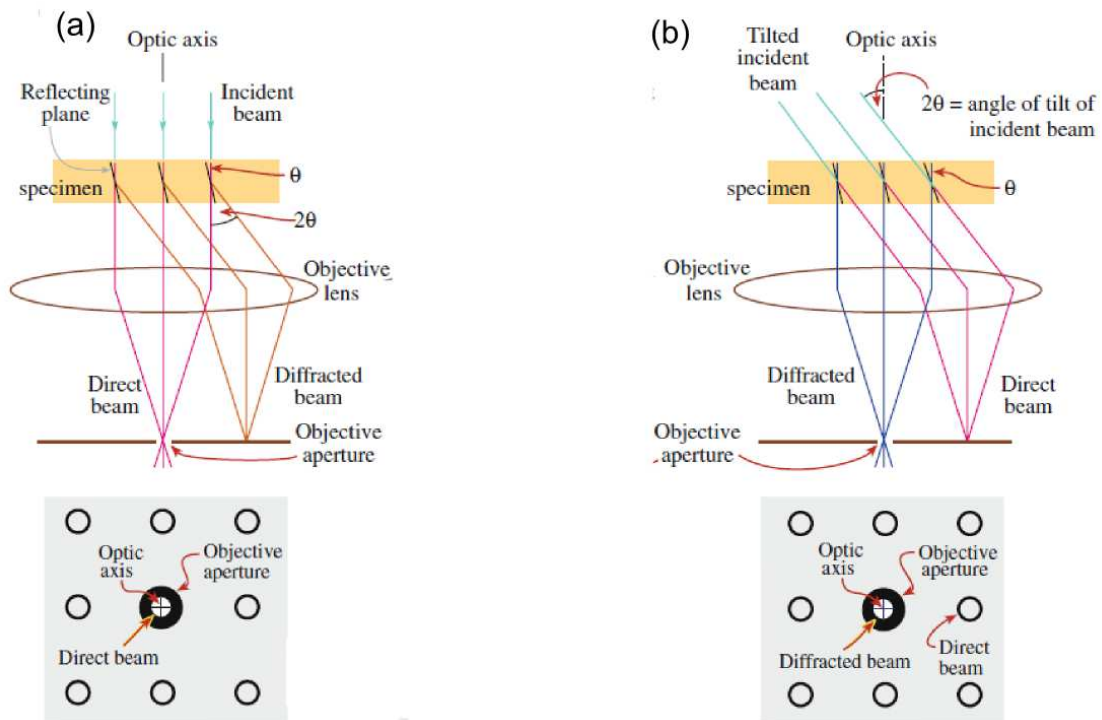


FIGURE 2.8 – Chemins optiques montrant comment faire une image MET en champ clair ou en champ sombre avec la lentille objectif et le diaphragme objectif. (a) Une image en champ clair est faite en positionnant le diaphragme objectif sur le faisceau direct. (b) Une image en champ sombre est faite en inclinant le faisceau incident de telle sorte que le faisceau diffracté soit sur l'axe optique. Le diaphragme objectif reste à la même place. Schéma tiré de [WILLIAMS et CARTER, 2009].

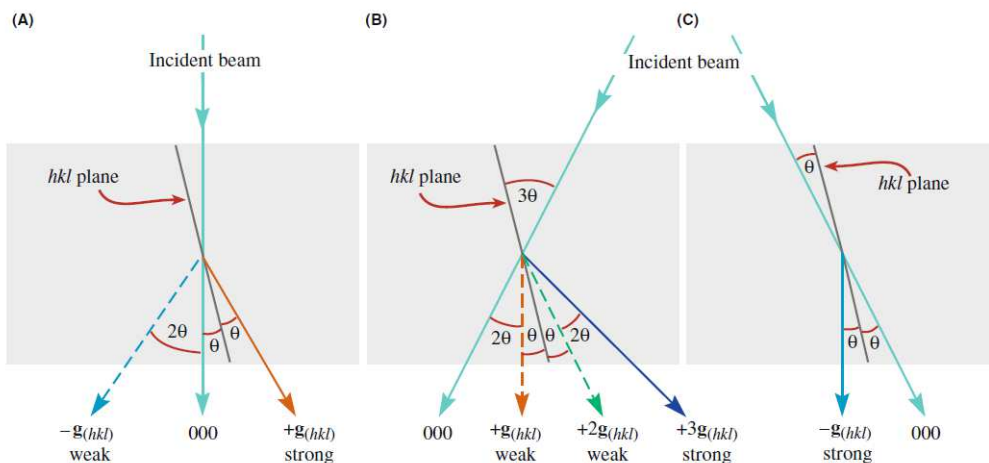


FIGURE 2.9 – (a) En conditions deux ondes en champ clair, le faisceau direct 000 et le faisceau diffracté par les plans (hkl)  $+g_{hkl}$  sont brillants car les plans hkl sont exactement en condition de Bragg. (b) Si le faisceau incident est incliné de  $2\theta$ , de telle sorte que le spot  $+g_{hkl}$  se retrouve sur l'axe optique, l'intensité de  $+g_{hkl}$  diminue car c'est  $g_{3h3k3l}$  qui devient fortement excité. Nous sommes en conditions faisceau faible dite  $g - 3g$ . (c) Si le faisceau incident est incliné de telle sorte que le spot  $-g_{hkl}$  soit sur l'axe optique, alors celui-ci est fortement excité. Nous sommes en conditions deux ondes [WILLIAMS et CARTER, 2009].



deux ondes classiques (figure 2.9 (c)), soit en conditions dites de faisceau faible (figure 2.9 (b)). En conditions deux ondes en champ sombre, le matériau sans défauts apparaît brillant, et les défauts apparaissent en sombre car autour de ceux-ci les plans ne sont plus en conditions de Bragg. En conditions faisceau faible, le contraste des défauts est plus fin qu'en deux ondes, et les défauts apparaissent brillants.

Ainsi, on peut faire des images en champ clair ou en champ sombre en condition deux ondes, ou alors en conditions faisceau faible. Ces techniques permettent de n'avoir qu'une seule famille de plans diffractant à la fois, et ainsi d'identifier la nature cristallographique des défauts en faisant des images successives avec différentes conditions de Bragg.

### 2.2.1.2 Condition d'extinction des défauts

Dans cette partie, les équations d'Howie-Whelan sont rappelées [WILLIAMS et CARTER, 2009]. Le but est simplement de préciser les critères d'extinction des défauts cristallins en fonction du faisceau diffracté  $\mathbf{g}$ .

**Dislocations** La dérivée de l'amplitude d'un faisceau diffracté  $\Phi_g$  par rapport à la distance parcourue dans l'échantillon  $z$  est :

$$\frac{d\Phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \Phi_0 + 2\pi i s \Phi_g$$

avec  $\Phi_0$  l'amplitude du faisceau transmis,  $\xi_g$  la distance d'extinction, et  $s$  l'erreur d'excitation [WILLIAMS et CARTER, 2009]. En présence du champ de déplacement  $\mathbf{R}$  correspondant par exemple à une dislocation, cette formule devient, après avoir effectué les changements de variable adéquats :

$$\frac{d\Phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \Phi_0 + 2\pi i s_{\mathbf{R}} \Phi_g$$

avec

$$s_{\mathbf{R}} = s + \mathbf{g} \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dz}$$

L'amplitude du faisceau diffracté  $\Phi_g$  est donc directement influencée par la valeur de  $\mathbf{R}$ , qui varie suivant  $z$ . Le champ de déplacement autour d'une dislocation (qu'elle soit vis, coin ou mixte) dans un milieu isotrope est :

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2\pi} \left( \mathbf{b}\Phi + \frac{1}{4(1-\nu)} (\mathbf{b}_e + \mathbf{b} \wedge \mathbf{u} (2(1-2\nu) \ln r + \cos 2\Phi)) \right)$$

où  $r$  et  $\Phi$  sont les coordonnées polaires d'un point de l'espace (à ne pas confondre avec l'amplitude d'un faisceau),  $\mathbf{b}$  le vecteur de Burgers de la dislocation,  $\mathbf{b}_e$  sa composante coin,  $\mathbf{u}$  le vecteur unité tangent à la ligne de dislocation et  $\nu$  le coefficient de Poisson. Considérons les cas particuliers de la dislocation vis et de la dislocation coin. Pour la

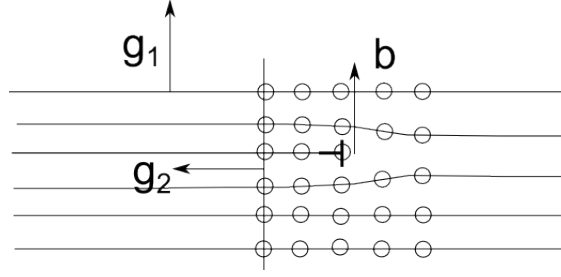


FIGURE 2.10 – Dislocation coin de vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$ , plans atomiques horizontaux et leur vecteur de diffraction  $\mathbf{g}_1$ , plans atomiques verticaux et leur vecteur de diffraction  $\mathbf{g}_2$ .

dislocation vis,  $\mathbf{b}_e = 0$  et  $\mathbf{b} \wedge \mathbf{u} = 0$ , d'où  $\mathbf{R} = b \frac{\Phi}{2\pi}$ . On a donc  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$  qui est proportionnel à  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ . Pour cette raison on discute souvent les dislocations par rapport au contraste  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ . Mais le cas de la dislocation coin est plus compliqué car  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$  a deux termes :  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$  et  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{u} = 0$ .

En première approximation, on estime qu'une dislocation est éteinte si  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ . Mais une dislocation peut sembler éteinte si  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} < 1/3$  et peut ne pas être éteinte si  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$  mais  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{u} \neq 0$ . On peut illustrer le critère d'extinction simplifié avec le schéma de la figure 2.10 : la dislocation coin ne déforme pas (en première approximation) les plans atomiques verticaux : en faisant une image avec un diaphragme sur le faisceau diffracté  $\mathbf{g}_2$  (ce sont les plans verticaux qui diffractent) la dislocation sera invisible et on a bien  $\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{b} = 0$ . Par contre, en faisant une image avec un diaphragme sur le faisceau diffracté  $\mathbf{g}_1$ , le contraste sera affecté car les plans horizontaux sont déformés par la dislocation, et on a bien  $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{b} \neq 0$ .

**Fautes d'empilement** La dérivée de l'amplitude d'un faisceau diffracté  $\Phi_g$  par rapport à la hauteur dans l'échantillon  $z$  est (après changements de variables) :

$$\frac{d\Phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \Phi_0 \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) + 2\pi i s \Phi_g$$

Une faute d'empilement est donc éteinte si  $\alpha = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$  est un multiple de  $2\pi$ .

### 2.2.2 Diffraction en faisceau convergent (CBED)

La diffraction en faisceau convergent sera nommée CBED (*Convergent beam electron diffraction*) par la suite. Pour le CBED, on éclaire l'échantillon avec un faisceau d'électron convergent, au lieu d'un faisceau parallèle en MET traditionnelle. La figure de diffraction devient un ensemble de tâches circulaires au lieu d'être un ensemble de points. Le contraste contenu dans les tâches de diffraction peut donner de nombreuses informations : l'épaisseur de l'échantillon, des informations cristallographiques, les déformations du réseau cristallin et ce qui nous intéresse ici la polarité du cristal. Pour ZnO, l'axe de zone favorable pour l'observation de la polarité en CBED est de type  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ . Les simula-

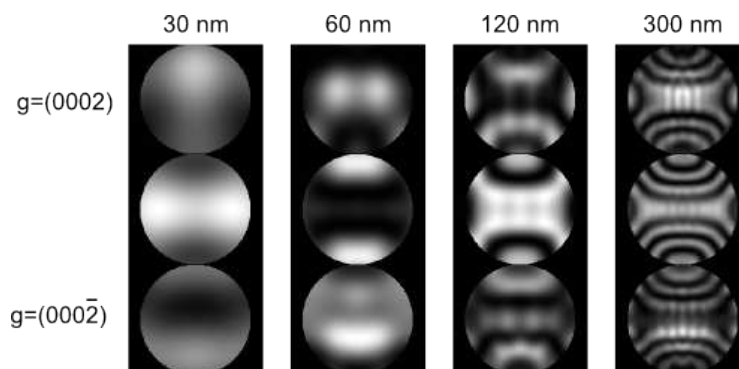


FIGURE 2.11 – Simulations de clichés CBED avec le logiciel JEMS montrant le faisceau transmis au milieu, le faisceau (0002) en haut et le faisceau (000 $\bar{2}$ ) en bas, pour des épaisseurs de 30, 60, 120 et 300 nm de ZnO. Le semi-angle de convergence est de 3,76 degrés et la tension d’accélération de 300 kV.

tions des clichés CBED ont été effectuées avec le logiciel JEMS [STADELMANN, 2004]. Des simulations de clichés CBED pour différentes épaisseurs de ZnO sont données sur la figure 2.11. Nous voyons que les contrastes à l’intérieur de disques [0002] et [000 $\bar{2}$ ] sont très différents, ce qui permet de les différencier sans ambiguïté.

Pour déterminer de façon absolue la polarité cristalline, il faut de plus connaître l’orientation de l’image par rapport à ce cliché CBED. Pour ce faire, on peut défocaliser en diminuant la hauteur de l’échantillon depuis le point de focalisation. Ainsi, on obtient une image non inversée dans la diffraction. En augmentant Z, on aurait eu une rotation de 180° de l’image par rapport à la diffraction. Ceci est illustré sur la figure 2.12, tirée de [MORNIROLI, 1998].

## 2.3 Cristallographie de ZnO

Dans toute la thèse, les vecteurs sont notés en gras et leurs normes en police normale.

### 2.3.1 Notation de Miller-Bravais

Comme nous allons le détailler dans la section suivante, ZnO cristallise dans la phase wurtzite, c’est-à-dire que Zn et O sont sur deux sous-réseaux de type hexagonal compact. Comme on peut le voir sur la figure 2.13, la notation de Miller, à trois indices, ne permet pas de rendre compte de l’équivalence des plans atomiques dans la structure hexagonale.

La notation de Miller-Bravais, à quatre indices, est plus adaptée à la structure hexagonale. On peut voir sur la figure 2.13 que les plans équivalents se repèrent directement par leur notation. C’est cette notation que nous utiliserons pour ZnO. Le tableau 2.1 rappelle les formules qui permettent de passer de l’une à l’autre notation.

Le produit scalaire de deux vecteurs dans la notation à quatre indices s’effectue aussi simplement que dans la notation à 3 indices [DRUM, 1965]. On a :

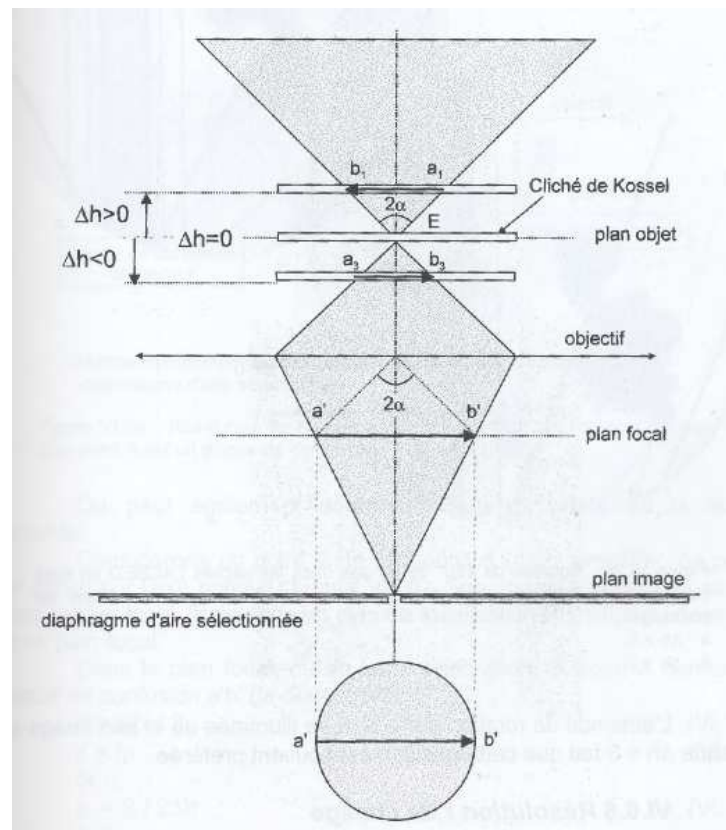


FIGURE 2.12 – Schéma du MET en faisceau convergent tiré de [MORNIROLI, 1998]. Dans le plan focal de la lentille objectif on a le cliché CBED tel que simulé lorsque l'échantillon est focalisé ( $\Delta h = 0$ ), une image non inversée de l'objet lorsque  $\Delta h < 0$ , ou une image tournée de  $180^\circ$  lorsque  $\Delta h > 0$ .

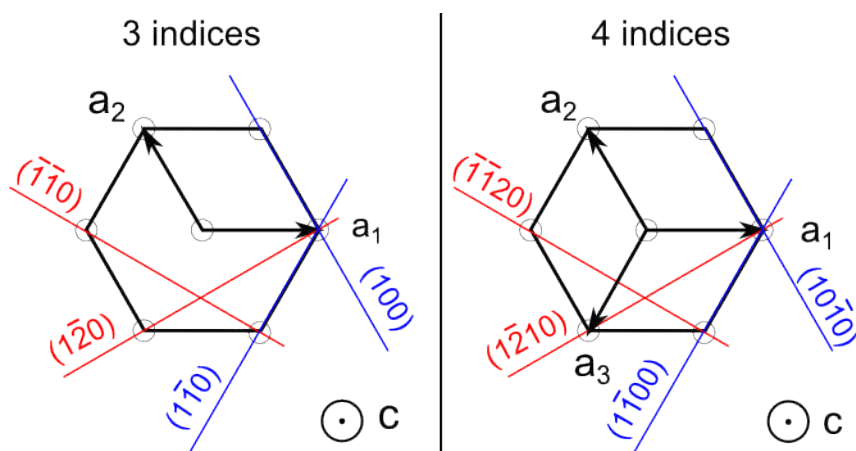


FIGURE 2.13 – Plans atomiques prismatiques de la structure hexagonale dans la notation à trois et quatre indices.

	Notation à trois indices (H K L) ; [U V W]	Notation à quatre indices (h k i l) ; [u v t w]
Plans	H = h K = k  L = l	h = H k = K i = - (h + k) l = L
Directions	U = 2 u + v V = 2 v + u  W = w	u = (2U - V)/3 v = (2V - U)/3 t = - (u + v) w = W

TABLEAU 2.1 – Correspondance des notations des plans et directions pour les notations à trois et à quatre indices.

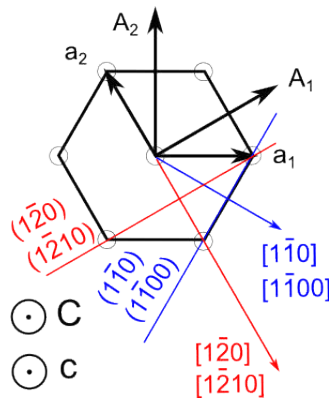


FIGURE 2.14 – Réseau direct et réseau réciproque de la maille hexagonale

$$\mathbf{g}(hkl) \cdot \mathbf{R}(abc) = ha + kb + lc$$

et

$$\mathbf{g}(hkil) \cdot \mathbf{R}(abjc) = ha + kb + ij + lc$$

Par contre, le produit vectoriel ne peut s'effectuer aussi simplement dans un repère non orthonormé.

### 2.3.2 Réseau réciproque de la structure hexagonale compacte

Les vecteurs  $\mathbf{A}_1$ ,  $\mathbf{A}_2$  et  $\mathbf{C}$  du réseau réciproque sont définis en fonction des vecteurs du réseau direct  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  et  $\mathbf{c}$  par :

$$\mathbf{A}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{c}}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{c})}$$

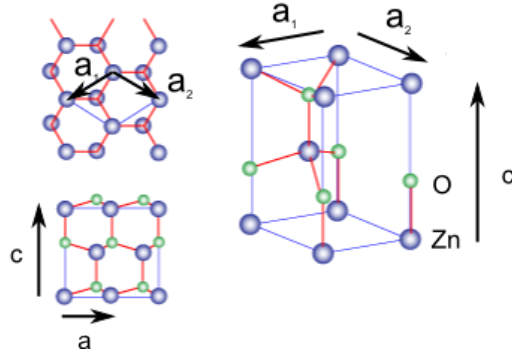


FIGURE 2.15 – Structure wurtzite de ZnO.

$$A_2 = \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{c})}$$

$$\mathbf{C} = \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{c})}$$

On a donc  $A_1 = A_2 = \frac{2}{a\sqrt{3}}$  et  $C = \frac{1}{c}$ . Le réseau direct ainsi que le réseau réciproque sont représentés sur la figure 2.14. Les normes des vecteurs  $\mathbf{g}$  fréquemment utilisés sont  $g_{[1\bar{1}00]} = \frac{2}{a\sqrt{3}}$ ,  $g_{[11\bar{2}0]} = \frac{2}{a}$  et  $g_{[0002]} = \frac{2}{c}$ .

### 2.3.3 La structure wurtzite de ZnO

A température et pression ambiantes, la phase de ZnO stable d'un point de vue thermodynamique est la phase wurtzite. La structure de type sulfure de zinc (ZnS, dénommée aussi sphalérite ou *zinc blende* en anglais, Zn et S étant sur deux sous-réseaux cubiques à face centrées) peut être stabilisée uniquement lors de la croissance de ZnO en épitaxie sur des substrats de structure cubique. La structure chlorure de sodium (NaCl, dénommée aussi halite ou *rock-salt* en anglais, Na et Cl étant sur deux sous-réseaux cubiques à face centrées) peut être obtenue pour des pressions relativement élevées [OZGUR et al., 2005]. Dans la structure wurtzite, Zn et O sont dans deux sous-réseaux de type hexagonal compact, l'un étant translaté par rapport à l'autre selon la direction  $\mathbf{c}$  de  $u=0,375$  fois le paramètre de maille  $c$ , pour une structure wurtzite idéale (figure 2.15). Pour ZnO, le paramètre de maille  $c$  est compris entre 5,2042 et 5,2075 Å, le paramètre de maille  $a$  est compris entre 3,2475 et 3,2503 Å, et  $u$  est compris entre 0,3830 et 0,3856 Å [OZGUR et al., 2005 ; KIM et al., 2007b]. La distance Zn-O est donc comprise entre 1,99 et 2 Å.

Les notations suivantes ont été utilisées dans cette thèse : le vecteur  $[0001]$  est noté  $\mathbf{c}$ , les vecteurs  $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$  sont notés  $\mathbf{a}$ , les vecteurs  $1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$  sont notés  $\mathbf{p}$ . Les plans  $(0001)$  sont appelés plans de base, plans  $c$  ou plans polaires, les plans  $\{11\bar{2}0\}$  plans prismatiques de second ordre ou plans  $a$ , les plans  $\{1\bar{1}00\}$  plans prismatiques de premier ordre ou plans  $m$  (figure 2.16). Les plans prismatiques de premier et second ordre peuvent être appelés simplement plans prismatiques ou plans non polaires. En toute rigueur, la structure wurtzite qui est formé par un empilement de plans de base Zn et O alternés se

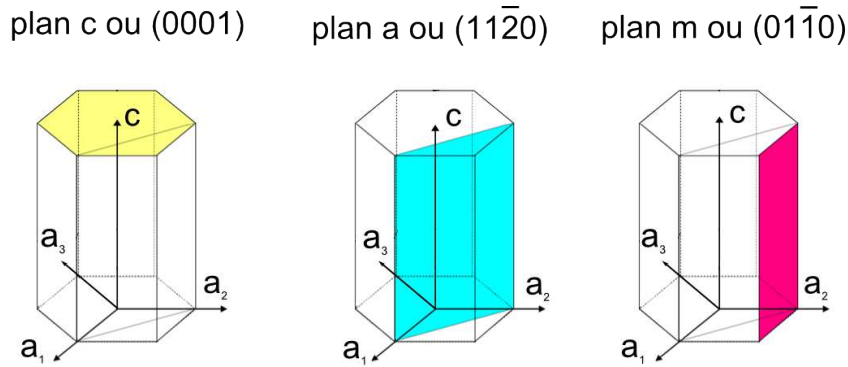


FIGURE 2.16 – Plans atomiques denses dans la structure hexagonale compacte.

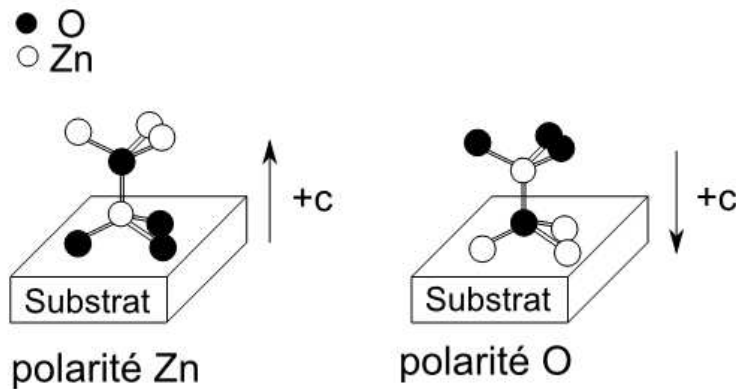


FIGURE 2.17 – Définition de la polarité cristalline de ZnO. Si en partant du substrat la liaison Zn-O selon  $\mathbf{c}$  commence par un atome Zn puis un atome O, alors on parle de croissance de polarité zinc ou de croissance selon  $+\mathbf{c}$ . Si elle commence par un atome O puis un atome Zn, alors on parle de croissance de polarité oxygène ou de croissance selon  $-\mathbf{c}$ .

note sous la forme  $A\alpha B\beta A\alpha B\beta$ , Zn étant représenté par les lettres romaines et O par les lettres grecques. En considérant un empilement de molécules ZnO, on a un empilement similaire à la structure hexagonale  $ABAB$ . Nous retiendrons cette dernière notation dans la suite.

La structure wurtzite est polaire : elle n'est pas centro-symétrique et en conséquence, les directions  $+\mathbf{c}$  et  $-\mathbf{c}$  ne sont pas équivalentes. La direction  $+\mathbf{c}$  est définie par convention comme pointant d'un atome Zn vers un atome O. Les surfaces (0001) et (000 $\bar{1}$ ) se terminent donc soit par des atomes de zinc ou d'oxygène (respectivement), en supposant que les surfaces se terminent de telle sorte à n'avoir qu'une seule liaison pendante au lieu de trois, et en supposant qu'il n'y a pas de reconstruction de surface. Si la croissance se fait dans la direction  $+\mathbf{c}$ , on parle de croissance de polarité Zn et si elle se fait dans la direction  $-\mathbf{c}$ , on parle de croissance de polarité O (voir Figure 2.17). C'est une façon de parler un peu abusive car la croissance peut se faire dans une direction donnée  $\pm\mathbf{c}$ , sans pour autant qu'il n'y ait des surfaces terminales de type (0001) ou (000 $\bar{1}$ ). Néanmoins nous l'utiliserons, car c'est l'expression consacrée dans la littérature.

Du fait de la polarité du matériau, il existe un champ spontané et un champ piézoélec-

$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$			$\mathbf{g}$		
			$[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[10\bar{1}0]$	$[0002]$
$\mathbf{b}$	$\mathbf{a}_1$	$\frac{1}{3}[\bar{2}\bar{1}\bar{1}0]$	2	1	0
	$\mathbf{a}'_2$	$\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{2}10]$	1	0	0
	$\mathbf{a}'_3$	$\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$	1	1	0
	$\mathbf{p}_1$	$\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}00]$	1	1/3	0
	$\mathbf{p}_2$	$\frac{1}{3}[10\bar{1}0]$	1	2/3	0
	$\mathbf{p}_3$	$\frac{1}{3}[01\bar{1}0]$	0	1/3	0
	$\mathbf{c}$	$[0001]$	0	0	2
	$\mathbf{a}_1 + \mathbf{c}$	$\frac{1}{3}[\bar{2}\bar{1}\bar{1}3]$	2	1	2
	$\mathbf{a}'_2 + \mathbf{c}$	$\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{2}13]$	1	0	2
	$\mathbf{a}'_3 + \mathbf{c}$	$\frac{1}{3}[11\bar{2}3]$	1	1	2
	$\mathbf{c} + 2\mathbf{p}$	$\frac{1}{3}\langle 2\bar{2}03 \rangle$	2 ou 0	2/3 ou 4/3	2
	$\mathbf{c}/2 + \mathbf{p}$	$\frac{1}{6}\langle 2\bar{2}03 \rangle$	1 ou 0	1/3 ou 2/3	1
	$\mathbf{c} + \mathbf{p}$	$\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}03 \rangle$	1 ou 0	1/3 ou 2/3	2

TABLEAU 2.2 – Critère d’extinction simplifié des dislocations  $\mathbf{g}, \mathbf{b}$  pour différents  $\mathbf{g}$  et  $\mathbf{b}$ .

trique dans ZnO. Le champ spontané n’a qu’une composante selon  $[0001]$ , qui est de  $-0,047 \text{ C/m}^2$ , c’est-à-dire que le champ spontané a pour direction  $-\mathbf{c}$  [OZGUR et al., 2005]. Le champ piézoélectrique également n’a qu’une composante selon  $[0001]$ , celle-ci étant  $p_Z = e_{33}\varepsilon_z + e_{31}\varepsilon_{plan}$ , avec  $\varepsilon_z$  et  $\varepsilon_{plan}$  les déformations selon  $\mathbf{c}$  et dans le plan  $\mathbf{c}$ , et  $e_{33}$  et  $e_{31}$  les coefficients piézoélectriques. Les valeurs de  $e_{33}$  et  $e_{31}$  sont de  $-0,52 \text{ C/m}^2$  et  $+1,20 \text{ C/m}^2$  respectivement [OZGUR et al., 2005].

### 2.3.4 Types de défauts structuraux

A part les joints d’inversion de domaine et les cœurs de dislocations, les défauts dans la structure wurtzite sont les mêmes que pour la structure hexagonale.

#### 2.3.4.1 Types de dislocations

On distingue les dislocations parfaites, dont le vecteur de Burgers relie deux noeuds du réseau cristallin, et les dislocations partielles. Une dislocation partielle délimite nécessairement une faute d’empilement, ce qui n’est pas le cas d’une dislocation parfaite. La figure 2.18 répertorie les vecteurs de Burgers les plus probables pour les dislocations dans la structure hexagonale compacte. Le tableau 2.2 donne le produit scalaire  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$  (le critère d’extinction simplifié des dislocations) pour différents  $\mathbf{g}$  et  $\mathbf{b}$ . Les notations des vecteurs utilisés sont schématisés sur la figure 2.19.

#### 2.3.4.2 Types de fautes d’empilement

**Basales** La figure 2.20 montre comment se forment les différentes fautes d’empilement basale à partir de la structure hexagonale compacte parfaite. La faute d’empilement in-



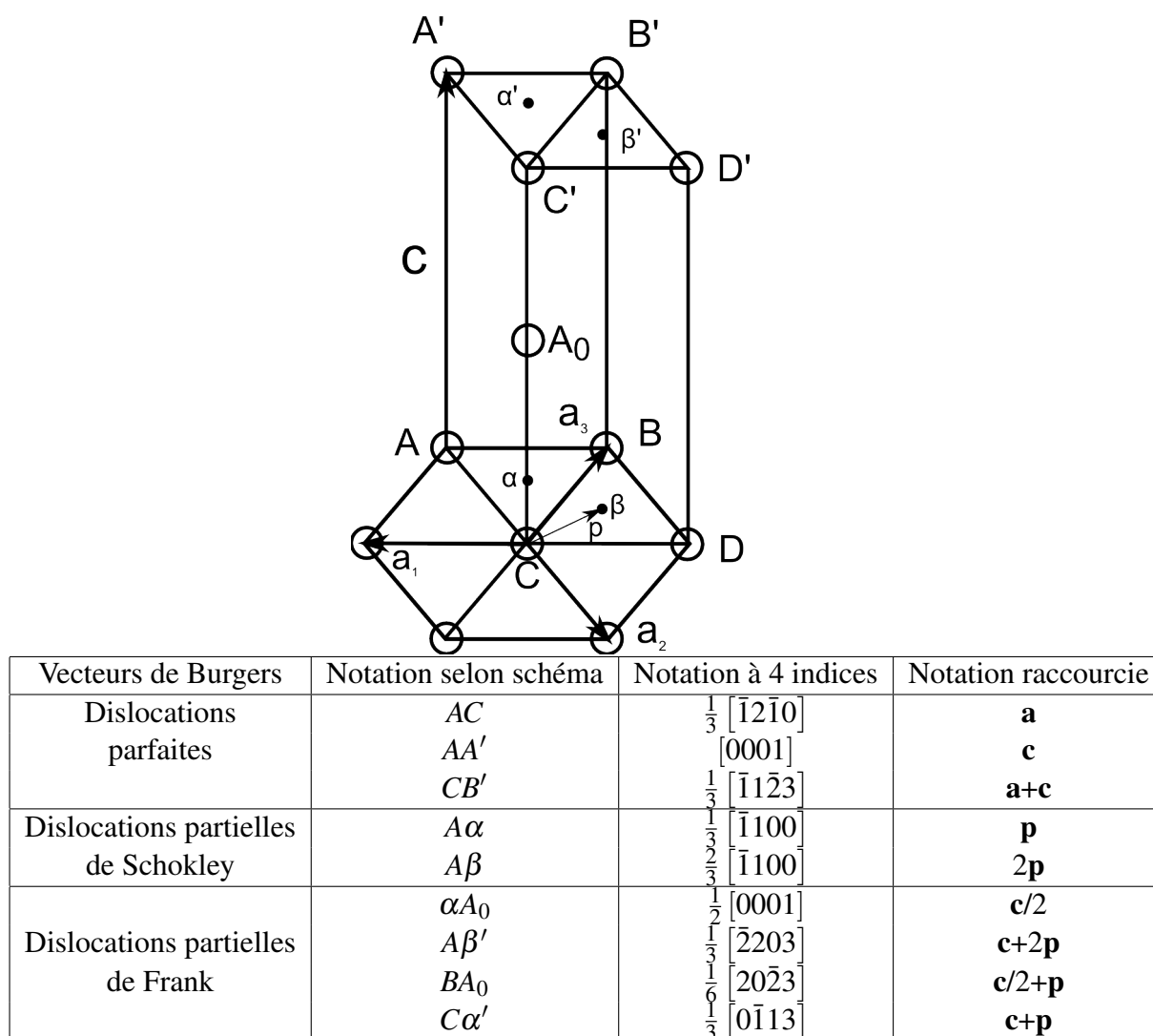


FIGURE 2.18 – Vecteurs de Burgers des dislocations dans la structure hexagonale compacte [HIRTH et LOTHE, 1982].

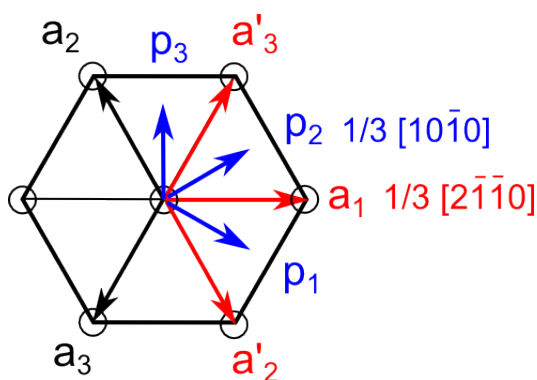


FIGURE 2.19 – Représentation des vecteur  $\mathbf{g}$  et  $\mathbf{R}$  utilisés dans le tableau 2.3 récapitulant les conditions d’extinction des fautes d’empilement.

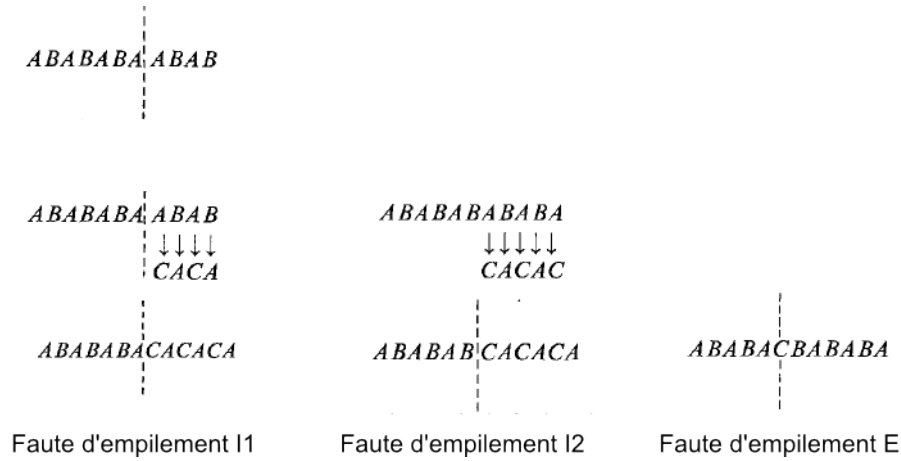


FIGURE 2.20 – Formation des trois fautes d'empilement basales, tiré de [HIRTH et LOTHE, 1982].

trinsèque de type I (notée I1) se forme en enlevant un plan B entre deux plans A, puis en déplaçant les plans A supérieurs de  $\mathbf{p}$ . Le vecteur déplacement de cette faute est  $\mathbf{R}=\mathbf{c}/2+\mathbf{p}$ .

La faute d'empilement intrinsèque de type II (notée I2) se forme en déplaçant directement les plans atomiques supérieurs de  $\mathbf{p}$ . Le vecteur déplacement de cette faute est  $\mathbf{R}=\mathbf{p}$ .

La faute d'empilement extrinsèque notée E se forme en insérant un plan C dans la séquence AB. Le vecteur déplacement de cette faute est  $\mathbf{R}=\mathbf{c}/2$ .

**Prismatiques** Deux types de fautes d'empilement prismatiques ont été étudiés dans les matériaux wurtzite. Elles sont dans les plans  $\{11\bar{2}0\}$ , l'une avec un vecteur déplacement  $\mathbf{R}=\mathbf{c}/2+3/2\mathbf{p}$  [DRUM, 1965] et l'autre avec  $\mathbf{R}=\mathbf{c}/2+\mathbf{p}$  [BLANK et al., 1964]. Dans les deux cas, ces fautes prismatiques s'intersectent avec des fautes d'empilement basales avec  $\mathbf{R}=\mathbf{c}/2+\mathbf{p}$ . Cela nécessite dans le premier cas la formation d'une dislocation *stair-rod*  $\mathbf{b}=\mathbf{p}/2$  entre les deux fautes, alors que dans le second cas la faute d'empilement basale devient prismatique en conservant son vecteur déplacement. Ruterana *et al.* observent les deux fautes d'empilement [VERMAUT et al., 1999 ; RUTERANA et al., 1999].

**Conditions d'extinction des fautes d'empilement** Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.1.2, les fautes d'empilement sont invisibles si  $\alpha = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$  est un multiple de  $2\pi$ . Le tableau 2.3 donne  $\alpha$  pour les différents  $\mathbf{R}$  et  $\mathbf{g}$  de la structure hexagonale, en utilisant les notations raccourcies schématisées sur la figure 2.19.

### 2.3.4.3 Boucles de dislocations

**Basales** Dans une première approche, deux types de boucles de dislocations avec des plans d'habitat basals existent dans la structure wurtzite. Des boucles de dislocations  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2$ , avec une faute d'empilement extrinsèque (empilement ABABACBABA), et des boucles  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2 + \mathbf{p}$  avec une faute d'empilement intrinsèque de type 1 (empilement ABABABACACA).

	$R \backslash 2\pi g$	$2\pi[2\bar{1}\bar{1}0]$	$2\pi[10\bar{1}0]$	$2\pi[0002]$	
$\mathbf{p_1}$	$\frac{1}{3}$	$[1\bar{1}00]$	$2\pi$ : éteinte	$2\pi/3$	$0$ : éteinte
$\mathbf{p_2}$	$\frac{1}{3}$	$[10\bar{1}0]$	$2\pi$ : éteinte	$4\pi/3$	$0$ : éteinte
$\mathbf{p_3}$	$\frac{1}{3}$	$[01\bar{1}0]$	$2\pi$ : éteinte	$2\pi/3$	$0$ : éteinte
$\mathbf{c/2 + p_1}$	$\frac{1}{6}$	$[2\bar{2}03]$	$2\pi$ : éteinte	$2\pi/3$	$2\pi$ : éteinte
$\mathbf{c/2 + p_2}$	$\frac{1}{6}$	$[20\bar{2}3]$	$2\pi$ : éteinte	$4\pi/3$	$2\pi$ : éteinte
$\mathbf{c/2 + p_3}$	$\frac{1}{6}$	$[2\bar{2}03]$	$2\pi$ : éteinte	$2\pi/3$	$2\pi$ : éteinte
$\mathbf{c/2 + a_1/2}$	$\frac{1}{6}$	$[2\bar{1}\bar{1}3]$	$2\pi$ : éteinte	$\pi$	$2\pi$ : éteinte
$\mathbf{c/2 + a_2'/2}$	$\frac{1}{6}$	$[1\bar{2}13]$	$\pi$	$0$ : éteinte	$2\pi$ : éteinte
$\mathbf{c/2 + a_3'/2}$	$\frac{1}{6}$	$[11\bar{2}3]$	$\pi$	$\pi$	$2\pi$ : éteinte
$\mathbf{c/2 + \frac{3}{2}p_1}$	$\frac{1}{2}$	$[1\bar{1}01]$	$3\pi$	$\pi$	$2\pi$ : éteinte
$\mathbf{c/2 + \frac{3}{2}p_2}$	$\frac{1}{2}$	$[10\bar{1}1]$	$3\pi$	$2\pi$ : éteinte	$2\pi$ : éteinte
$\mathbf{c/2 + \frac{3}{2}p_3}$	$\frac{1}{2}$	$[01\bar{1}1]$	$0$ : éteinte	$\pi$	$2\pi$ : éteinte
$\mathbf{c + 2p_1}$	$\frac{1}{3}$	$[2\bar{2}03]$	$4\pi$ : éteinte	$4\pi/3$	$4\pi$ : éteinte
$\mathbf{c + 2p_2}$	$\frac{1}{3}$	$[20\bar{2}3]$	$4\pi$ : éteinte	$8\pi/3$	$4\pi$ : éteinte
$\mathbf{c + 2p_3}$	$\frac{1}{3}$	$[02\bar{2}3]$	$0$ : éteinte	$4\pi/3$	$4\pi$ : éteinte
$\mathbf{c + p_1}$	$\frac{1}{3}$	$[1\bar{1}03]$	$2\pi$ : éteinte	$2\pi/3$	$4\pi$ : éteinte
$\mathbf{c + p_2}$	$\frac{1}{3}$	$[10\bar{1}3]$	$2\pi$ : éteinte	$4\pi/3$	$4\pi$ : éteinte
$\mathbf{c + p_3}$	$\frac{1}{3}$	$[01\bar{1}3]$	$0$ : éteinte	$2\pi/3$	$4\pi$ : éteinte

TABLEAU 2.3 – Conditions d'extinction des fautes d'empilement.

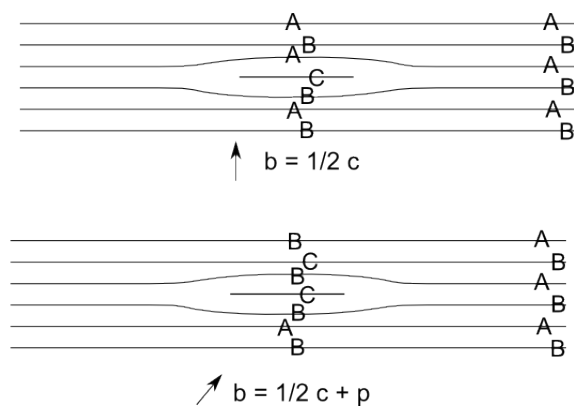


FIGURE 2.21 – Les deux principaux types de boucles de dislocation basales dans ZnO.

Expérimentalement, de telles boucles ont été observées dans une variété de matériaux hexagonaux. On pourra se référer à la revue de Griffiths, qui concerne Zn, Mg, Ti, Zr, Hf, Ru [GRIFFITHS, 1993]. Pour Zn et Cd, ces boucles simples ont été observées, ainsi que des boucles basales plus complexes, résultant de la combinaison de plusieurs boucles. Par exemple, deux boucles avec  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2$  imbriquées peuvent donner une boucle avec  $\mathbf{b} = \mathbf{c}$  [WHITEHEAD et al., 1978]. Dans le cas de ZnO, des boucles basales avec  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2$  et  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2 + \mathbf{p}$  ont été observées [YOSHIE et al., 1980 ; COUDERC et al., 1995].

Les boucles peuvent être formées soit par une agglomération d'interstitiels, soit de lacunes. On aura alors un plan supplémentaire à l'intérieur de la boucle, comme représenté sur la figure 2.21, ou un plan manquant.

**Prismatiques** Les boucles de dislocations prismatiques peuvent avoir les plans prismatiques de première ou de deuxième espèce comme plan d'habitat. Celui-ci est rarement déterminé expérimentalement. Outre la revue de [GRIFFITHS, 1993], on peut citer [HILLAIRET et al., 1970] qui ont montré pour le magnésium que les boucles prismatiques étaient dans les plans  $\{1\bar{1}00\}$  avec  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$ . Föll *et al.* ont observé dans du cobalt la majorité des boucles dans les plans  $\{1\bar{1}00\}$  avec  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$  (avec  $30^\circ$  entre la normale au plan et le vecteur de Burgers), et quelques boucles dans ces mêmes plans avec  $\mathbf{b} = \frac{3}{2}\mathbf{p}$  ( $\mathbf{b}$  étant perpendiculaire au plan de la boucle) [FOLL et WILKENS, 1977]. Des vecteurs de Burgers  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$  ont été également observés pour les boucles prismatiques dans Zr [JOSTSONS et al., 1977], Co, SiC [WONG-LEUNG et al., 2008], GaN [WANG et al., 2003a] et ZnO [YOSHIE et al., 1980].

**Pyramidales** Il existe aussi des boucles de dislocations dans les plans pyramidaux  $\{01\bar{1}1\}$  [GRIFFITHS, 1993].



# Chapitre 3

## Nanofils et pyramides de ZnO

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>État de l'art</b>	<b>66</b>
3.1.1	Mécanismes de croissance	66
3.1.2	Propriétés optiques et structurales	69
<b>3.2</b>	<b>Épitaxie en phase vapeur (MOVPE)</b>	<b>71</b>
<b>3.3</b>	<b>Mécanismes de croissance des nanostructures de ZnO</b>	<b>72</b>
3.3.1	Morphologie	72
3.3.2	Rôle de la polarité	79
3.3.3	Croissance sélective	86
3.3.4	Mécanismes de germination	89
<b>3.4</b>	<b>Comparaison avec les nanostructures de GaN</b>	<b>94</b>
3.4.1	État de l'art	94
3.4.2	Polarité des nanostructures de GaN	95
3.4.3	Comparaison avec ZnO	98
<b>3.5</b>	<b>Mécanismes d'élimination des dislocations</b>	<b>101</b>
3.5.1	État de l'art	102
3.5.2	Absence de défauts structuraux dans les nanofils	102
3.5.3	Courbure des dislocations entre les pyramides et la couche	103
3.5.4	Courbure des dislocations sur les surfaces libres des pyramides	106
3.5.5	Annihilation des dislocations par paires	107
3.5.6	Synthèse	108
<b>3.6</b>	<b>Propriétés optiques des nanofils</b>	<b>111</b>

---

## Introduction

Ce travail sur les nanofils de ZnO (chapitres 3 et 4) a été effectué en collaboration avec Robin Thierry, en thèse au CEA LETI, qui a réalisé les croissances par épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques (MOVPE : *metal organic vapor phase epitaxy*). Le lecteur pourra se reporter à sa thèse notamment pour les détails des conditions de croissance [THIERRY, 2011], ainsi qu'à un article [ROSINA et al., 2009]. Une partie des résultats présentés dans le chapitre 3 a été publiée dans *Journal of Physics : Conference Series* [PERILLAT-MERCEROZ et al., 2010].

Dans ce chapitre, nous commençons par une revue bibliographique sur les nanofils de ZnO qui permettra de situer nos résultats. Puis nous étudierons la morphologie des ensembles de pyramides et nanofils de ZnO élaborés au laboratoire, soit sur substrat de saphir, soit sur substrat de ZnO. Nous traiterons ensuite du rôle clé de la polarité cristalline dans la croissance des nanofils et pyramides de ZnO, et montrerons comment la maîtrise de la polarité de l'homo-substrat permet de réaliser une croissance localisée de nanofils de ZnO. Puis nous ferons un bilan des mécanismes de germination et de croissance possibles pour les nanostructures de ZnO. Ensuite, nous comparerons le rôle de la polarité dans la croissance de nanostructures de ZnO et de GaN. Enfin, nous expliquerons comment les dislocations s'éliminent dans les nanostructures de ZnO, et ferons le lien avec leurs propriétés optiques.

### 3.1 État de l'art

Les nanofils de ZnO croissent facilement sur toutes sortes de substrats, même sans catalyseur. Les mécanismes de croissance de nanofils semi-conducteurs avec un catalyseur liquide sont bien connus, mais la croissance de nanofils sans catalyseur reste mal comprise. Nous allons donc nous intéresser dans cette revue de la littérature aux mécanismes de croissance des nanofils de ZnO, avec notamment le rôle de la polarité qui a parfois été mis en évidence. Nous ferons ensuite le point sur les propriétés optiques et structurales des nanofils décrits dans la littérature.

#### 3.1.1 Mécanismes de croissance

Il a été montré dès 1972 par attaque chimique que des micro-fils de ZnO obtenus par croissance en phase vapeur étaient orientés préférentiellement dans la direction  $+c$  (polarité Zn) [IWANAGA et SHIBATA, 1972; IWANAGA, 1972; IWANAGA et al., 1978]. Cette croissance préférentielle selon  $+c$  a été confirmée des années plus tard par diffraction en faisceau convergent (CBED, *convergent beam electron diffraction*) lors de la croissance en phase vapeur de nano-peignes de ZnO [WANG et al., 2003b]. Ensuite, cette croissance selon  $+c$  a été de nouveau démontrée sur des nanofils réalisés par méthode hydrothermale

Surface	Énergie de surface
(11 $\bar{2}$ 0)	1,06 J/m <sup>2</sup>
(10 $\bar{1}$ 0)	1,12 J/m <sup>2</sup>
(0001) – Zn	2,25 J/m <sup>2</sup>
(000 $\bar{1}$ ) – O	2,04 J/m <sup>2</sup>

TABLEAU 3.1 – Énergies de surface des faces non polaires et polaires de ZnO [NA et PARK, 2010].

Cohésion	Énergie de cohésion par atome incorporé
Zn sur (0001) – O	-6,9 eV
Zn sur (000 $\bar{1}$ ) – O	-1,3 eV
O sur (0001) – Zn	-5,3 eV
O sur (000 $\bar{1}$ ) – Zn	-9,3 eV

TABLEAU 3.2 – Énergies de cohésion de Zn et O sur (0001) et (000 $\bar{1}$ ) [NA et PARK, 2010].

[NICHOLLS et al., 2007], par dépôt chimique en phase vapeur avec catalyseur [JASINSKI et al., 2008], par ablation laser [CHERNS et SUN, 2008] et enfin par évaporation de Zn dans un plasma d'air [BAXTER et al., 2003]. D'autre part, lors de croissance par MBE, il a été montré que la vitesse de croissance des couches minces était plus rapide pour ZnO de polarité Zn que pour ZnO de polarité O [WANG et al., 2005b].

Les calculs *ab-initio* éclairent cette forte anisotropie de croissance entre les deux polarités, qui semble se retrouver quelle que soit la méthode de croissance. Ces calculs s'accordent sur le fait que les faces non polaires (avec une énergie de surface de l'ordre de 1 J/m<sup>2</sup>) sont plus stables que les faces polaires (avec une énergie de surface de l'ordre de 2 J/m<sup>2</sup>) [WANDER et al., 2001 ; MEYER et MARX, 2003 ; NA et PARK, 2010]. Par contre, ils ne permettent pas directement de séparer les énergies des surfaces (0001) et (000 $\bar{1}$ ) [WANDER et al., 2001]. Mais des auteurs proposent de les déterminer en faisant des calculs d'énergie de surface avec ou sans passivation de celles-ci par l'hydrogène [NA et PARK, 2010]. Selon leurs calculs, l'énergie de surface d'une face (0001) terminée par une couche de zinc est de 2,25 J/m<sup>2</sup>, contre 2,04 J/m<sup>2</sup> pour une surface (000 $\bar{1}$ ) terminée par une couche d'oxygène. Les résultats de Na *et al.* sont récapitulés dans le tableau 3.1. De plus, Na *et al.* calculent l'énergie associée à l'addition de Zn et de O sur des faces (000 $\bar{1}$ ) et (0001) (voir tableau 3.2). L'énergie de cohésion d'un dimère Zn-O sur la face (000 $\bar{1}$ ) est donc de  $-1,3 - 9,3 = -10,6 \text{ eV}$ , contre  $-6,9 - 5,3 = -12,2 \text{ eV}$  pour la face (0001). Il est donc légèrement plus favorable d'incorporer Zn-O sur la face (0001) que sur la face (000 $\bar{1}$ ), mais la différence n'est pas si importante. Les auteurs suggèrent que la forte anisotropie de croissance entre les deux faces serait plutôt due à l'incorporation de Zn, qui est fortement favorisée sur la face (0001) avec -6,9 eV, et beaucoup moins favorisée sur la face (000 $\bar{1}$ ) avec seulement -1,3 eV.

En lien avec la polarité, des études pointent le rôle du champ électrique lors de la crois-



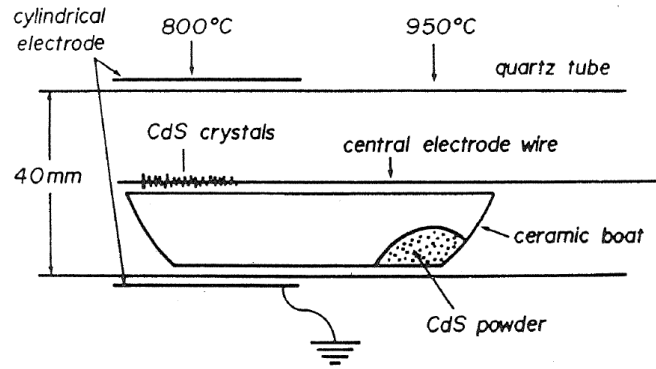


FIGURE 3.1 – Schéma de principe d'une croissance de micro-fils de CdS (la même expérience a aussi été faite avec ZnO) sur une électrode chargée dans un bâti de croissance par transport en phase vapeur. Tiré de [IWANAGA et al., 1980 ; YOSHIIE et al., 1981a].

sance. Une expérience a été menée en faisant une croissance en phase vapeur de cristaux de ZnO en présence d'un champ électrique. Le schéma de principe de l'expérience est montré figure 3.1 : la croissance de micro-cristaux se fait sur une électrode qui est portée à un certain potentiel. En l'absence de potentiel électrique, ou avec un potentiel négatif, la croissance de micro-fils de ZnO se fait selon  $+c$ , alors qu'un potentiel positif favorise la croissance selon  $-c$  [YOSHIIE et al., 1981a]. Des résultats analogues ont été montrés pour CdS [IWANAGA et al., 1980], CdSe [YOSHIIE et al., 1981a] et AlN [OTA et INUSHIMA, 2011].

Enfin, il a été remarqué qu'un fort flux d'oxygène favorise une croissance rapide selon  $-c$ , alors qu'un faible flux d'oxygène provoque une croissance selon  $+c$  [YOSHIIE et al., 1981b]. Les auteurs l'expliquent par un effet de surface chargée : la surface O serait chargée négativement, il est donc difficile en conséquence d'incorporer l'oxygène qui serait chargé négativement aussi (en supposant que l'espèce contenant O qui s'adsorbe est négative, ou au moins polaire). Un excès d'oxygène faciliterait donc la croissance selon  $-c$ .

Depuis la première publication du groupe de G.C. Yi (universités de Séoul et POSTECH de Pohang, Corée) [PARK et al., 2002b], la croissance par MOVPE de nanofils de ZnO sur saphir est largement documentée [PARK et al., 2005 ; CONG et al., 2005 ; PARK et al., 2007a ; BEHRENDTS et al., 2009 ; JEONG et al., 2004]. Dans toutes ces publications, il est fait état d'une croissance spontanée d'une sous-couche de ZnO recouverte de nanofils, parfois obtenus au sommet de pyramides. Le rôle de la contrainte dans cette sous-couche est souvent invoqué comme moteur pour la germination des nanofils, car ceux-ci aideraient à relaxer les contraintes. Curieusement, le rôle de la polarité n'est pas évoqué dans toutes ces publications, alors qu'elle semble jouer un rôle primordial comme l'attestent les articles de Cherns *et al.* [CHERNS et SUN, 2008 ; SUN et al., 2008]. Les auteurs montrent que dans le cas de croissance de ZnO par ablation laser, les nanofils croissent selon  $+c$ , mais la sous-couche présente sous les nanofils croît selon  $-c$ . Que ce

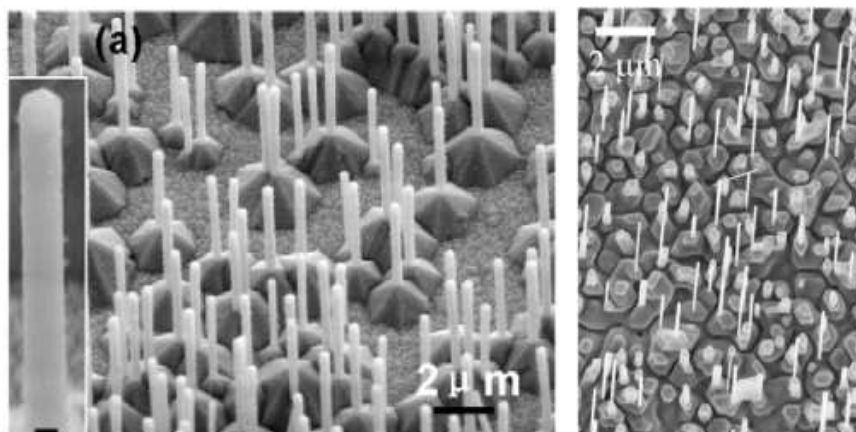


FIGURE 3.2 – Images MEB montrant une morphologie courante de nanostructures de ZnO : des nanofils sur des pyramides. A gauche croissance par ablation laser tirée de [LIN et al., 2009], à droite croissance MOVPE tirée de [BEHRENDTS et al., 2009].

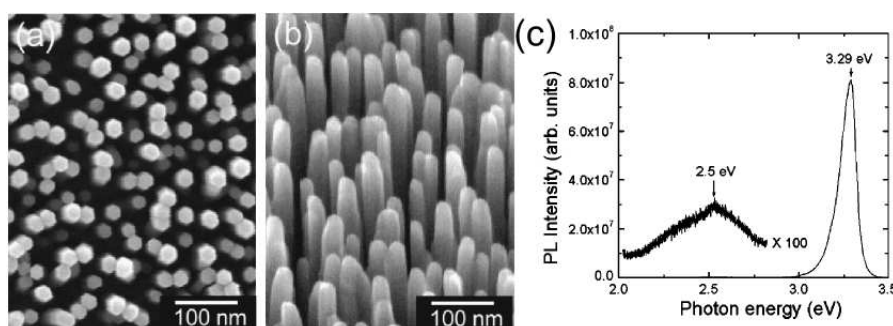


FIGURE 3.3 – Images MEB de nanofils de ZnO : (a) vue de dessus, (b) vue inclinée. (c) Spectre PL des nanofils. Tiré de [PARK et al., 2002b].

soit par MOVPE ou par d'autres méthodes telle que l'ablation laser, la morphologie de nanofils avec une pyramide à leur pied est souvent observée (figure 3.2) mais n'est pas expliquée.

### 3.1.2 Propriétés optiques et structurales

Nous allons maintenant faire une revue des propriétés optiques et structurales des nanofils présentés dans la littérature. Nous pouvons voir sur la figure 3.3 les images MEB des nanofils du groupe de G.C. Yi élaborés par MOVPE sur saphir (0001), ainsi que leur spectre de photoluminescence (PL) [PARK et al., 2002b]. Les nanofils émettent assez peu dans le visible, ce qui est signe d'une faible densité de défauts profonds. Depuis d'autres auteurs ont réalisé des croissances de nanofils par MOVPE mais ceux-ci émettent beaucoup plus fortement dans le visible [BEHRENDTS et al., 2009 ; RESHCHIKOV et al., 2009]. Cette émission dans le visible est assez courante pour des nanofils crus par toutes sortes de méthodes [CHANG et al., 2007 ; HU et al., 2002 ; IZAKI et al., 2006 ; JEONG et al., 2005 ; MIAO et al., 2007 ; PARK et al., 2011 ; SHAN et al., 2005 ; WANG et al., 2005a ; XIANG et al., 2007 ; ZENG et al., 2010], mais certains auteurs montrent néanmoins des nanofils

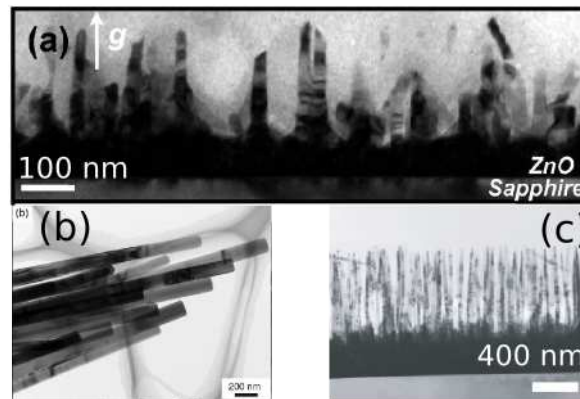


FIGURE 3.4 – Quelques exemples caractéristiques d’images MET de nanofils de ZnO tirés de (a) [SUN et al., 2008], (b) [JEONG et al., 2005], (c) [KIM et al., 2007a].

sans cette émission visible (cependant, ils n’utilisent pas une échelle logarithmique, ce qui pourrait masquer une bande visible relativement faible) [FANG et al., 2009a ; JEONG et al., 2004 ; LUPAN et al., 2010a].

Malgré le grand nombre de publications sur les nanofils de ZnO, ceux-ci ont rarement été étudiés de manière approfondie par MET. Il n’y a pas de preuves de l’absence de défauts cristallins : soit des défauts sont visibles sur les images MET [CHERNS et SUN, 2008 ; DING et WANG, 2009 ; JEONG et al., 2007 ; JEONG et al., 2005 ; JEONG et al., 2004 ; KIM et al., 2009b ; KIM et al., 2007a ; KIM et al., 2009a ; KITAMURA et al., 2008 ; LEE et al., 2005a ; LI et al., 2009a ; LIAO et al., 2008 ; MORIN et al., 2010 ; MORIN et JIN, 2010 ; PARK et al., 2011 ; PARK et al., 2007c ; PARK et al., 2006a ; PARK et al., 2006b ; PARK et al., 2007b ; SONG et al., 2005 ; SONG et al., 2008 ; SUN et al., 2008 ; WU et LIU, 2002], soit l’absence de défauts affirmée n’est pas étayée par des images convaincantes [HU et al., 2002]. A titre d’illustration, quelques images MET caractéristiques de nanofils tirés de la littérature sont données en figure 3.4 : ils comportent tous des contrastes liés à des défauts (résultants possiblement de la préparation des échantillons, comme nous l’avons discuté dans la partie 2.1). En particulier, Ding *et al.* ont étudié les différents types de défauts dans les nanofils : si des dislocations ne sont pas observées, des fautes d’empilement, des inversions de domaine et des macles le sont souvent.

Nous avons vu qu’il est bien connu que les nanofils poussent selon la direction  $c$ , avec six faces latérales. Cependant, le type des facettes latérales n’est pas vraiment déterminé, bien que certains auteurs affirment parfois que les surfaces des nanofils sont de type  $m$  simplement parce que celles-ci sont perpendiculaires à la direction  $c$  [LAUDISE et BALLMAN, 1960 ; LI et al., 1999 ; JEONG et al., 2005 ; SONG et al., 2008], sans les discriminer par rapport aux surfaces  $a$ . A partir d’un nanofil observé en vue transverse, à la fois à faible grandissement et en haute résolution, un groupe conclut que les faces latérales sont de types  $m$  alors que ses données montrent pourtant que les faces sont de type  $a$  [HU et al., 2002].

## 3.2 Épitaxie en phase vapeur (MOVPE)

Toutes nos croissances ont été réalisées par épitaxie en phase vapeur d'organo-métalliques (MOVPE : *metal organic vapor phase epitaxy*). C'est un procédé au cours duquel un dépôt solide est formé en épitaxie sur un substrat via une ou plusieurs réactions chimiques à partir d'une phase gazeuse. Cette méthode est bien adaptée à l'industrialisation en raison de la rapidité des dépôts et de sa relative fiabilité par rapport à la MBE (l'enceinte n'est pas sous ultra-vide). Les composés volatils contenant les atomes constitutifs du matériau à déposer (appelés précurseurs) sont transportés sous forme gazeuse par un gaz porteur neutre vers un substrat chauffé. Les réactions chimiques qui ont lieu en phase hétérogène produisent la décomposition des précurseurs gazeux à la surface du substrat, où la phase solide est formée. Les résidus de la décomposition, qui doivent obligatoirement être gazeux, sont évacués. Les réactions chimiques mises en jeu sont généralement initiées et entretenues par apport d'énergie thermique. La séquence des différentes étapes du dépôt est donc la suivante :

- transport des différentes espèces gazeuses vers la surface,
- diffusion des gaz à travers la couche limite,
- adsorption de ces espèces sur la surface,
- décomposition des précurseurs gazeux sur le substrat, déplacement des espèces en surface, incorporation dans le réseau,
- désorption des sous-produits gazeux de la réaction,
- diffusion des produits de la réaction à travers la couche limite,
- élimination des produits de la réaction loin du substrat.

Trois types d'échantillons sont étudiés dans ce chapitre. Certaines croissances de nanofils ont été effectuées directement sur saphir (0001), d'autres sur une couche tampon de 400 nm de ZnO déposée préalablement sur saphir, et enfin les dernières ont été réalisées sur des homo-substrats de ZnO de polarité O. La thèse de Robin Thierry est notamment consacrée à l'étude des conditions de croissance des nanofils étudiés dans ce manuscrit [THIERRY, 2011]. Rappelons néanmoins ici quelques détails expérimentaux. Les échantillons sont élaborés en utilisant l'azote  $N_2$  comme gaz porteur, le protoxyde d'azote  $N_2O$  comme précurseur de l'oxygène et le diéthylzinc  $(C_2H_5)_2Zn$  comme précurseur organométallique du zinc. La pression dans le réacteur est de l'ordre de 100 mbar. Le rapport molaire entre le précurseur de l'oxygène et le précurseur du zinc, appelé rapport VI/II, est un paramètre clé car il permet de contrôler la morphologie du dépôt : à fort rapport VI/II, la croissance radiale des nanofils est favorisée par rapport à la croissance axiale. Ce rapport est de l'ordre de 500 pour la croissance de nanofils, alors qu'il est de l'ordre de 25000 pour la croissance de couches minces. Les températures de croissance sont situées entre 750°C et 850°C pour les nanofils, et la température est de 950°C pour les couches tampons (couches minces).

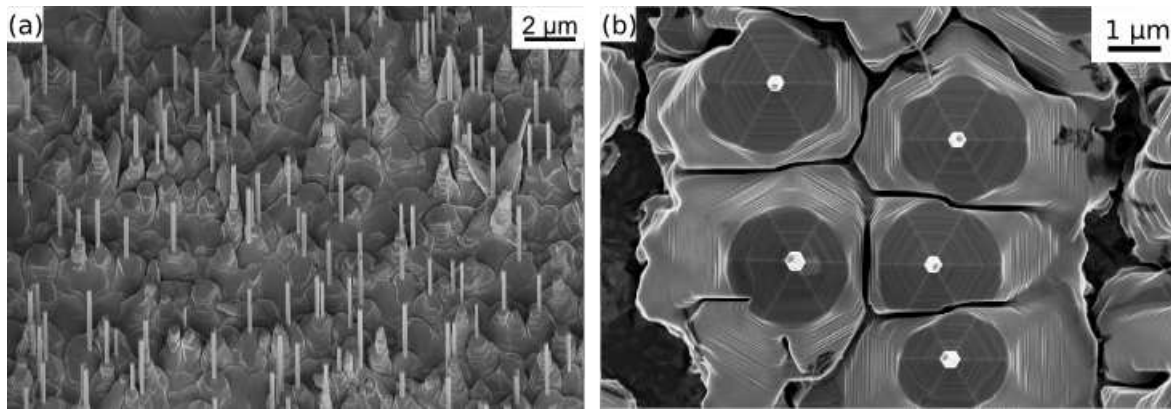


FIGURE 3.5 – Images MEB de nanofils et pyramides de ZnO sur saphir après 45 minutes de croissance (a) en vue inclinée, (b) en vue de dessus. (a) Tous les nanofils ont une pyramide à leur pied. Certaines pyramides n’ont pas de nanofils à leur sommet. (b) Les six faces latérales des nanofils sont parallèles entre elles.

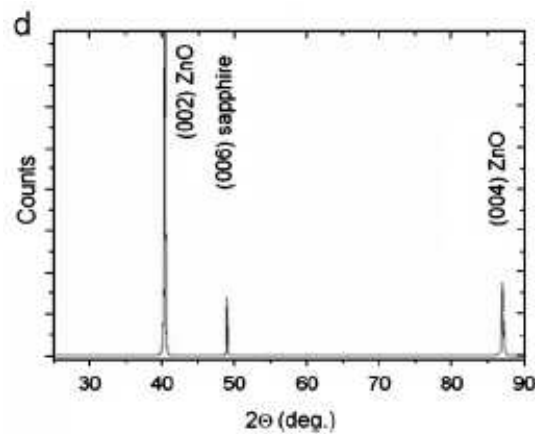


FIGURE 3.6 – Spectre de DRX en mode  $\theta - 2\theta$  montrant que les plans c du saphir et du ZnO sont parallèles. Tiré de [ROSINA et al., 2009].

### 3.3 Mécanismes de croissance des nanostructures de ZnO

#### 3.3.1 Morphologie

##### 3.3.1.1 Pyramides et nanofils

Nous allons maintenant discuter de la morphologie des nanostructures que nous avons obtenues lors de la croissance directe sur substrat saphir (0001). La figure 3.5 montre des images caractéristiques après 45 minutes de croissance de nanofils qui ont cru verticalement sur saphir. Ils ont tous une base pyramidale. Cependant, certaines pyramides n’ont pas de fils à leur sommet. La direction de croissance est  $\langle 0001 \rangle$ , comme l’indique le spectre de diffraction de rayons X (DRX) de la figure 3.6. Comme on peut le remarquer sur la figure 3.5 (b), les nanofils sont de section hexagonale, avec un diamètre compris entre 150 et 300 nm. Les six côtés des hexagones sont parallèles entre eux, ce qui indique que les nanofils ont tous la même relation d’épitaxie avec le saphir. Les densités de nanofils



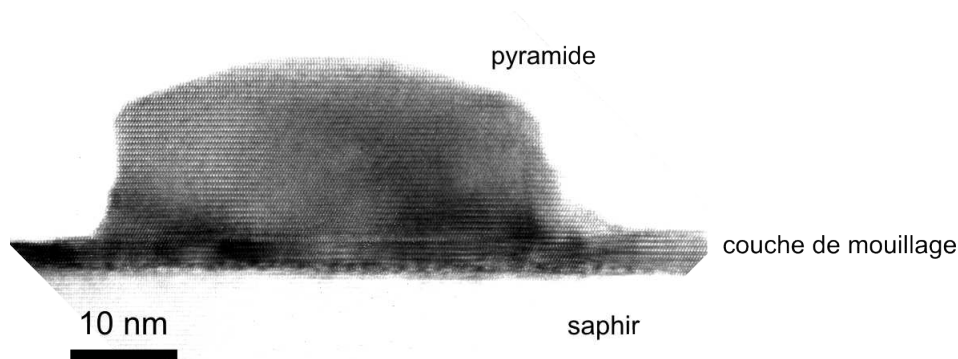


FIGURE 3.7 – Image MET haute résolution d'une pyramide de ZnO (sans nanofil) sur la couche de mouillage de ZnO, sur saphir, en début de croissance (1 min).

sont comprises entre  $5 \times 10^6$  et  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ .

Un point remarquable est la présence dès les premiers stades de la croissance d'une couche de mouillage de ZnO qui se forme spontanément sur le substrat de saphir (Figure 3.7). Voyons si la formation de cette couche de mouillage peut se justifier d'un point de vue énergétique. L'énergie de surface est comprise entre 2 et  $2,25 \text{ J/m}^2$  pour les faces (0001) de ZnO [WANDER et al., 2001 ; NA et PARK, 2010], et est de  $2,6 \text{ J/m}^2$  environ pour le saphir [TAKEMATSU et al., 2004 ; SAW et PLESSIS, 2005]. De plus, une couche de ZnO sur saphir (0001) est très vite relaxée, pour une épaisseur de l'ordre de la couche mono-atomique : il n'y a donc pas d'énergie élastique stockée dans la couche de mouillage [NARAYAN et LARSON, 2003]. Donc si l'énergie de surface du ZnO (2 à  $2,2 \text{ J/m}^2$ ) plus l'énergie d'interface ZnO / saphir (inconnue) est inférieure à l'énergie de surface du saphir ( $2,6 \text{ J/m}^2$ ), alors la couche de mouillage serait bien favorisée énergétiquement.

La figure 3.8 montre une image MEB de nanofils après une minute de croissance. Nous observons à la fois des nanofils sans pyramides à leur pied, et des nanofils au sommet de pyramides. Cependant, cette observation n'est pas systématique : d'autres croissances de ZnO sur saphir après une minute de croissance ne montrent que des nanofils avec des pyramides à leur pied. Néanmoins, la figure 3.8 suggère que les nanofils peuvent germer à l'interface avec le saphir ou sur la couche de mouillage, et qu'ensuite une pyramide se forme autour du nanofil, le pied du nanofil représentant un site d'incorporation facile pour les espèces adsorbées qui diffusent à la surface. Nous verrons dans la partie 3.3.2 que les nanofils ne germent pas seulement à l'interface avec le saphir, mais aussi sur des pyramides de ZnO.

### 3.3.1.2 Relation d'orientation ZnO / saphir

Les clichés de diffraction électronique de la figure 3.9, pris sur l'interface ZnO /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permettent de déterminer la relation d'orientation entre ZnO et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les résultats de DRX sont cohérents avec la diffraction électronique : les directions [0001] du saphir et du ZnO sont alignées. D'autre part, les directions  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  du ZnO et  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  du

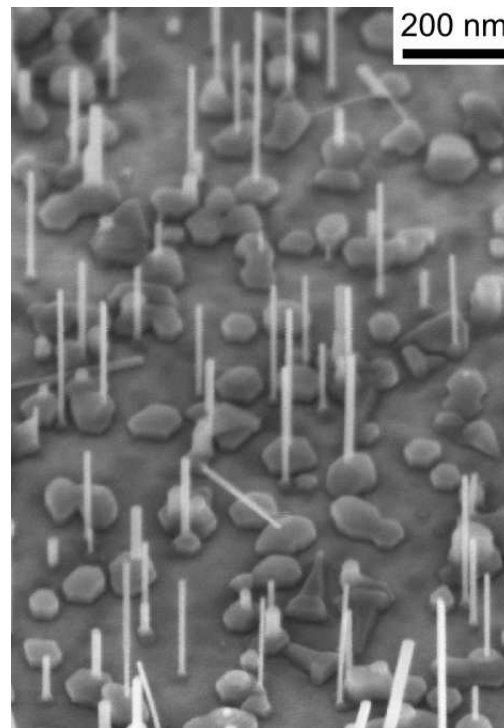


FIGURE 3.8 – Image MEB en vue inclinée de nanofils et pyramides après une minute de croissance. Certains fils ont une pyramide à leur pied, alors que d’autres n’en ont pas.

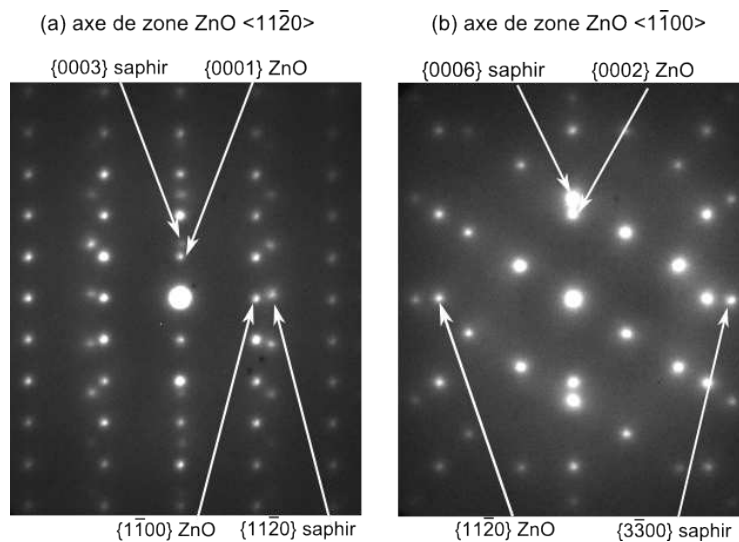


FIGURE 3.9 – Clichés de diffraction électronique de l’interface couche de mouillage et pyramides de ZnO / saphir. Axes de zone (a)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et (b)  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  du ZnO, montrant la relation d’orientation avec le saphir : les directions  $\langle 0001 \rangle$  du saphir et du ZnO sont alignées, ainsi que les directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  du saphir et  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  du ZnO. En axe de zone  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  les diffractions interdites  $\{000i\}$  de ZnO avec  $i$  impair sont visibles du fait du phénomène de double diffraction.

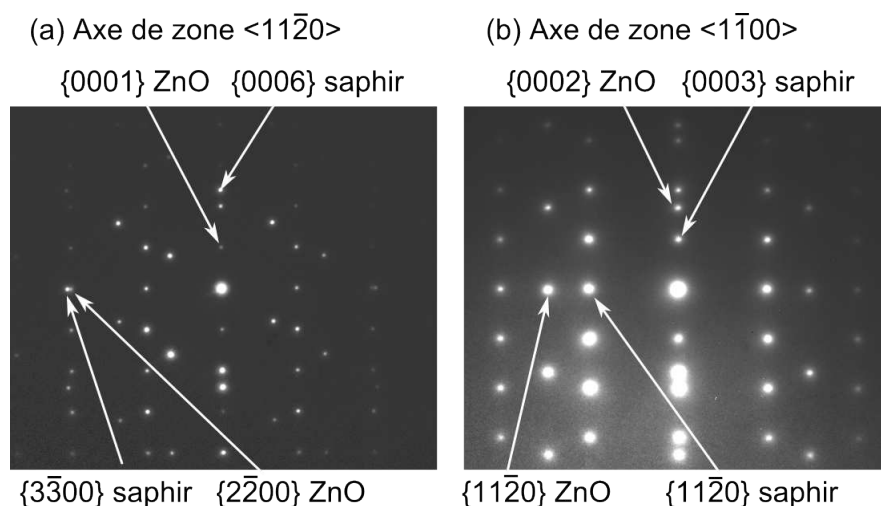


FIGURE 3.10 – Clichés de diffraction électronique de l'interface couche tampon de ZnO / saphir. Axes de zone (a)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et (b)  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ , montrant la relation d'orientation entre ZnO et le saphir : les directions  $\langle 0001 \rangle$  du saphir et du ZnO sont alignées, ainsi que les directions  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  de ces deux matériaux. En axe de zone  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  les diffractions interdites  $\{000i\}$  de ZnO avec  $i$  impair sont visibles du fait du phénomène de double diffraction.

saphir sont alignées. Il y a donc une rotation de  $30^\circ$  de la maille du ZnO par rapport à celle du saphir autour de l'axe  $\langle 0001 \rangle$ .

Nous avons effectué les mêmes mesures sur une couche mince de ZnO déposée sur saphir (figure 3.10), qui servira ensuite de couche tampon pour la croissance de nanofils. Il est intéressant de voir que dans ce cas (croissance à plus haute température, à plus fort rapport VI/II) la relation d'orientation change. Les directions  $\langle 0001 \rangle$  du saphir et du ZnO sont encore alignées, mais par contre les directions  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  du ZnO et  $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  du saphir sont alignées. Il n'y a donc pas dans ce cas de rotation dans le plan c entre la maille du saphir et celle du ZnO.

Dans la littérature, ces deux orientations privilégiées ont déjà été observées. Les axes  $[0001]$  du saphir et du ZnO sont alignés dans la plupart des études, et la maille de ZnO peut être tournée de  $0^\circ$  ou de  $30^\circ$  par rapport à celle du saphir autour de l'axe  $[0001]$ . Cette dernière configuration est la plus stable car le désaccord de maille entre le saphir et le ZnO est minimisé : celui-ci est de 31,5% (tension) pour la rotation de  $0^\circ$  et de -18,3% (compression) pour la rotation de  $30^\circ$ . Certains auteurs observent un mélange de domaines tournés de 0 ou  $30^\circ$  [ABOUZAID et al., 2006 ; LIU et al., 2006 ; RUTERANA et al., 2008 ; SUVOROVA et al., 2008], d'autres un seul domaine tourné de  $30^\circ$  [NARAYAN et al., 1998 ; PECZ et al., 2006 ; VIGUE et al., 2001] ou de  $0^\circ$  [ZHANG et al., 2004]. Pour le cas de GaN, qui a des paramètres de maille proches de ZnO, on ne trouve à notre connaissance lors de la croissance sur saphir nitruré (avec la présence d'une fine couche d'AlN en surface) qu'une rotation dans le plan c de  $30^\circ$  [KOSICKI, 1969 ; SANO et AOKI, 1976 ; YOSHIDA et al., 1983 ; GRANDJEAN et al., 1997]. Sur saphir « nu », les axes c ne sont plus alignés [GRANDJEAN et al., 1997].



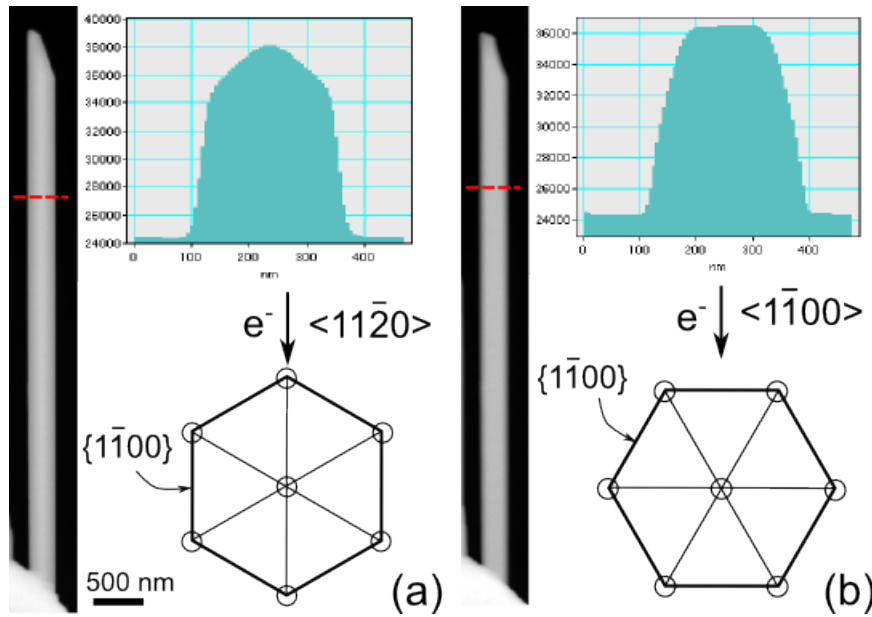


FIGURE 3.11 – Images STEM HAADF en vue transverse et profil d'intensité de la section de nanofils de ZnO en axe de zone (a)  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  et (b)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Les facettes verticales des nanofils sont de type  $\{1\bar{1}00\}$ .

### 3.3.1.3 Faces cristallines des nanostructures

Sur la figure 3.11 sont présentées des images STEM HAADF (pour lesquelles l'intensité est proportionnelle à l'épaisseur du matériau) de nanofils en vue transverse. Sur la figure 3.11 (a), le profil d'intensité réalisé sur une section de nanofil, avec le faisceau d'électrons orienté selon la direction  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , montre une variation linéaire entre le bord et le milieu du nanofil. Sur la figure 3.11 (b), avec le faisceau d'électrons orienté selon la direction  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ , le profil d'intensité est constant au milieu du nanofil. Cela prouve que les faces latérales des nanofils sont de type  $\{1\bar{1}00\}$  (faces  $m$ ), ce qui n'est pas évident à priori. Il n'y a en effet pas de consensus dans les études *ab-initio* sur les énergies de surface  $\{11\bar{2}0\}$  et  $\{1\bar{1}00\}$  : pour certains auteurs, les surfaces  $\{11\bar{2}0\}$  sont plus stables que les surfaces  $\{1\bar{1}00\}$  [LIU et SIAO, 2011 ; NA et PARK, 2010], mais pour d'autres, ce sont les surfaces  $\{1\bar{1}00\}$  les plus stables [WANDER et HARRISON, 2000 ; MEYER et MARX, 2003].

Nous avons expliqué dans la partie 1.4 que la croissance d'hétéro-structures sur plans non polaires était préférable à la croissance sur plans polaires du fait de l'absence d'effet Stark confiné quantique. Les faces latérales des nanofils peuvent permettre de faire croître de telles hétérostructures sur plans non polaires. Le fait d'avoir des facettes  $\{1\bar{1}00\}$  est particulièrement intéressant, car il a été démontré que la qualité optique des hétérostructures à puits quantiques (déterminée par la mesure du rendement quantique interne) sur plans non polaires était meilleure sur plans  $m$  avec un rendement de 100 % [BÉAUR et al., 2011] que sur plans  $a$  avec un rendement de 10 % [CHAUVEAU et al., 2010]. Nous reviendrons sur la croissance d'hétéro-structures sur nanofils dans le chapitre 4.

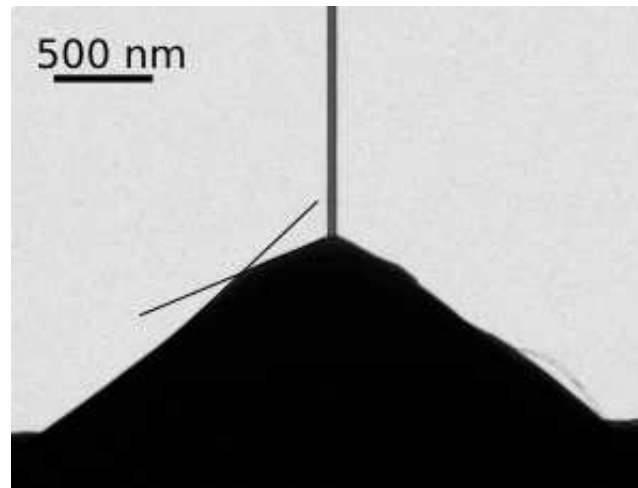


FIGURE 3.12 – Image MET en champ clair d’une pyramide et d’un nanofil de ZnO crus sur un substrat de ZnO. Deux faces cristallines de différentes orientations sont visibles sur le côté gauche de la pyramide.

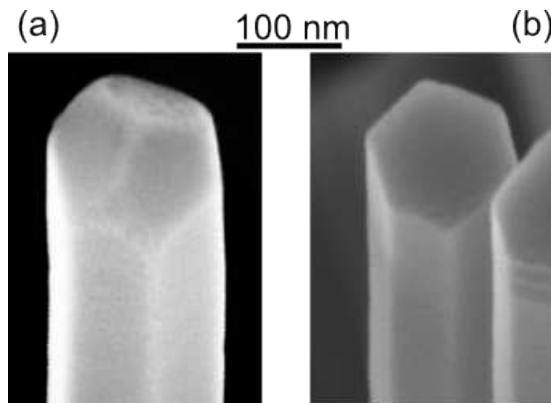


FIGURE 3.13 – Images MEB en vue inclinée montrant le sommet de nanofils terminés par (a) 3 facettes, ou (b) par une seule facette.

Concernant les facettes du sommet des pyramides, on peut déduire en regardant les images MEB vue de dessus (figure 3.5 (b)) que celles-ci ont un côté commun avec les faces des nanofils : elles sont donc de type  $\{1\bar{1}0x\}$ . Sur des images MET avec l’échantillon orienté en axe de zone, nous avons pu constater que l’angle entre l’horizontale et les pyramides n’est pas toujours le même : il n’y a pas de face de type  $\{1\bar{1}0x\}$  privilégiée. Ceci est vrai pour le cas de croissance directement sur saphir, et sur ZnO, comme illustré dans la figure 3.12. Les pyramides sur saphir peuvent également avoir des faces verticales, non polaires (figures 3.5 et 3.7).

Concernant les facettes au sommet des nanofils, nous observons en général trois facettes de type  $\{1\bar{1}0x\}$  (figure 3.13 (a)). Cependant, nous voyons parfois une seule facette (figure 3.13 (b)), ou d’autres facettes plus inclinées (figure 3.11). Les faces privilégiées dépendent donc des conditions de croissance.

Dans le chapitre 5 sur le dopage  $p$  par implantation, nous étudierons le recuit de nanofils implantés à 900°C pendant deux heures sous  $O_2$ . A titre de comparaison, nous

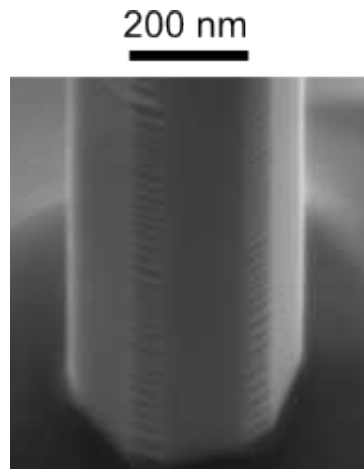


FIGURE 3.14 – Image MEB d'un nanofil de ZnO recuit à 900°C pendant deux heures sous  $O_2$  montrant l'apparition de crénelures.

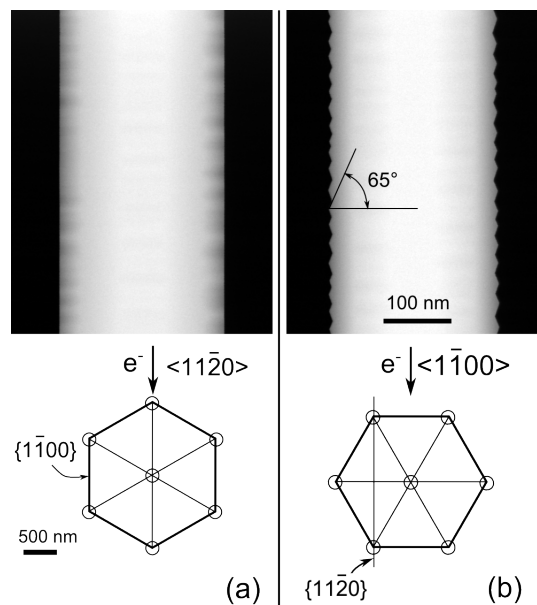


FIGURE 3.15 – Images STEM HAADF en axes de zone (a)  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et (b)  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  d'un même nanofil après recuit à 900°C pendant deux heures sous  $O_2$ , montrant que les crénelures correspondent à des facettes de type  $\{22\bar{4}3\}$ .

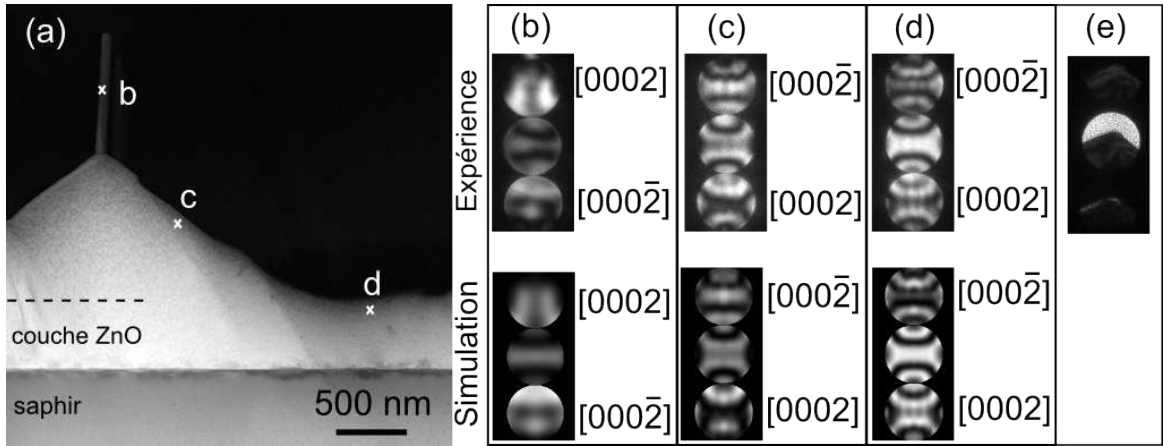


FIGURE 3.16 – (a) Image STEM HAADF d'un nanofil sur une pyramide de ZnO, sur une couche tampon de ZnO, sur saphir. (b)(c)(d) Clichés CBED expérimentaux (en haut) et simulés (en bas) du nanofil, de la pyramide, et de la couche de ZnO, respectivement. Simulations pour les épaisseurs de ZnO qui donnent le meilleur accord avec l'expérience (respectivement 46, 110 et 140 nm) réalisées avec le logiciel JEMS [STADELMANN, 2004]. (e) Cliché de diffraction en diminuant la hauteur de l'échantillon. Le nanofil est de polarité Zn, la pyramide et la couche sont de polarité O.

avons effectué le même recuit sur des nanofils non implantés. On note qu'avec le recuit de nouvelles facettes latérales apparaissent. Sur l'image MEB de la figure 3.14, nous pouvons voir des crénelures qui apparaissent sur les arêtes des faces  $\{1\bar{1}00\}$ . En faisant des images en axes de zone  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  et  $\langle 1\bar{1}00 \rangle$  (figure 3.15), nous déduisons que ces facettes sont de type  $\{22\bar{4}3\}$ . Des résultats proches ont été obtenus par Song *et al.* [SONG et al., 2008]. Lors de la croissance MOVPE de nanofils de ZnO sur des couches de GaN, des nanofils avec des parois verticales ont été obtenus pour des conditions de croissance à relativement basse température et en conditions riche Zn, alors que des nanofils avec des crénelures ont été obtenus à haute température et en conditions riche O. Cela montre qu'il n'y a pas de faces cristallographiques privilégiées dans l'absolu, mais que celles-ci sont très dépendantes du gaz environnant et de la température.

### 3.3.2 Rôle de la polarité

Nous avons vu dans l'état de l'art que les nanofils de ZnO croissent dans la direction  $+c$  (polarité Zn) pour une grande variété de méthodes d'élaboration. Pourtant, le rôle de la polarité n'est pas étudié dans les nombreuses publications qui traitent de nanofils élaborés par MOVPE. Après avoir montré que nos nanofils et pyramides avaient pour direction  $\pm c$ , nous allons maintenant déterminer le sens du vecteur  $c$  pour chacune de ces nanostructures (et pas seulement sa direction), grâce à la technique CBED. Ensuite nous examinerons les inversions de domaines qui existent entre pyramides et nanofils.

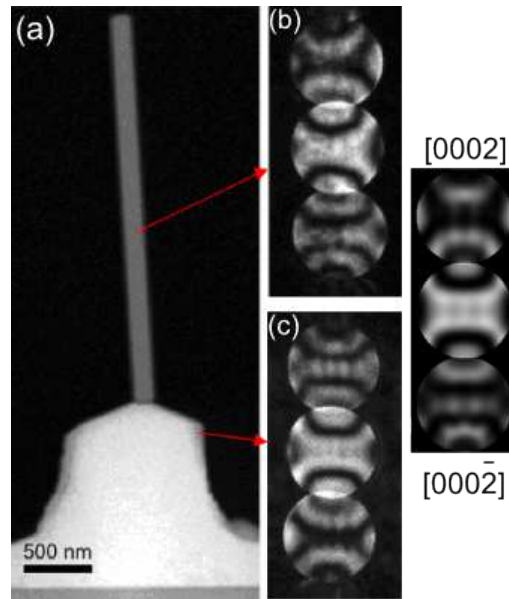


FIGURE 3.17 – (a) Image STEM HAADF d'un nanofil et d'une pyramide de ZnO, sur une couche de mouillage non intentionnelle, sur saphir. Clichés CBED (b) du nanofil et (c) de la pyramide. (d) Simulation avec JEMS pour une épaisseur de ZnO de 120 nm.

### 3.3.2.1 Détermination de la polarité par CBED

Nous avons étudié la polarité des nanostructures sur deux types d'échantillon : d'abord sur des échantillons de nanofils et pyramides obtenus sur une couche tampon de ZnO, et ensuite sur des échantillons de nanofils et pyramides obtenus directement sur saphir. Sur la figure 3.16, nous pouvons voir sur l'image STEM HAADF un nanofil surmontant une pyramide, elle même sur la couche tampon de 400 nm sur saphir. Pour déterminer l'orientation des clichés de diffraction en faisceau convergent (CBED) par rapport à l'image, nous abaissons l'échantillon depuis le point focal pour avoir une image non inversée dans le cliché de diffraction (voir partie 2.2.2). Ce cliché est représenté sur la figure 3.16 (e) : on voit une pyramide dont le sens de croissance est vers le haut. Le cliché CBED correspondant au nanofil est présenté en (b) avec le cliché expérimental en haut et le cliché simulé en bas. Nous remarquons que la direction de croissance est selon la direction  $[0002]$ , dans le sens positif. Autrement dit, les nanofils sont bien de polarité Zn. Les clichés CBED expérimental et simulé (respectivement en haut et en bas) pour la pyramide sont donnés en 3.16 (c) : on en déduit que les pyramides croissent selon  $[000\bar{2}]$ , elles sont donc de polarité O. De même, les clichés de la figure 3.16 (d) prouvent que la couche tampon est de polarité O. Il y a donc une très forte anisotropie entre les vitesses de croissance selon la direction  $+c$  et  $-c$ .

Les expériences de CBED ont été répétées sur des nanofils et pyramides obtenus directement sur saphir (figure 3.17). Là encore, les nanofils croissent selon  $+c$  et les pyramides selon  $-c$ . En revanche, il n'a pas été possible de déterminer la polarité de la fine couche de mouillage non intentionnelle, probablement car elle contient trop de défauts structuraux. Plusieurs observations nous amènent cependant à penser qu'elle est égale-

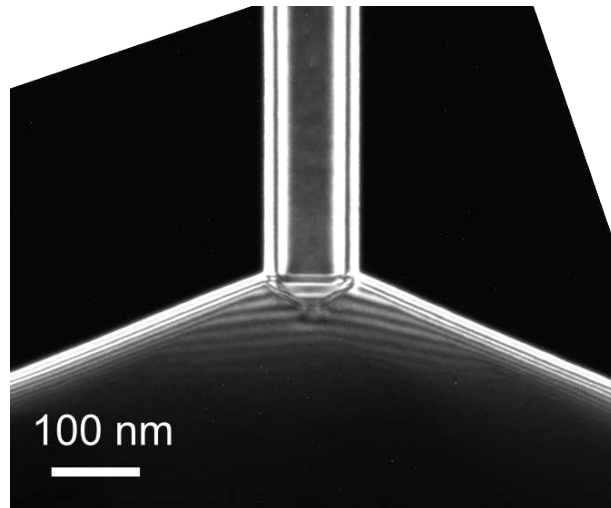


FIGURE 3.18 – Image MET deux ondes près de l'axe de zone  $[1\bar{1}00]$  avec  $g = (0002)$  d'un nanofil sur une pyramide de ZnO, en croissance sur une couche tampon de ZnO sur saphir. Le joint d'inversion de domaine (ID) entre le nanofil de polarité Zn et la pyramide de polarité O se trouve au sommet de la pyramide. C'est le cas le plus fréquemment observé (90% des cas) lors de la croissance de nanofils et pyramides sur ZnO de polarité O.

ment de polarité O. La même morphologie (pyramides et nanofils) est obtenue sur cette couche de mouillage non intentionnelle, sur substrat de ZnO de polarité O (polarité donnée par le fournisseur) et sur couche tampon de ZnO de polarité O (déterminée ci-dessus par CBED). Au contraire, une croissance de couche mince a été obtenue lors de la croissance sur ZnO de polarité Zn. D'autre part, les images MET en faisceau faible avec  $g = [0002]$  de la figure 3.35 page 104 montrent des pyramides et nanofils sur la couche de mouillage non intentionnelle. Ces figures seront commentées en détail lors de la discussion sur l'élimination des dislocations dans la partie 3.5. S'il y avait une inversion de polarité entre les pyramides et la sous-couche, on verrait un changement de contraste entre celles-ci. Un tel changement de contraste indiquant une inversion de polarité est par contre bien visible entre les nanofils et les pyramides sur les figures 3.35 (b) et 3.38 (b).

### 3.3.2.2 Inversions de domaine lors de la croissance sur ZnO de polarité O

Maintenant que nous avons montré que les nanofils étaient de polarité Zn et les pyramides de polarité O, nous allons examiner les inversions de domaine (ID) entre nanofils et pyramides lors de leur croissance sur substrats de ZnO de polarité O et couches tampons de ZnO de polarité O.

Nous présentons sur la figure 3.18 une image MET en conditions deux ondes avec  $g = (0002)$  d'un nanofil sur une pyramide. Cette croissance de nanofils et pyramides s'est faite après le dépôt d'une couche tampon de ZnO sur saphir. Nous pouvons voir que le domaine de polarité Zn correspondant au nanofil commence au sommet de la pyramide. Nous retrouvons ce même résultat sur les dix nanofils et pyramides observés. Ces obser-

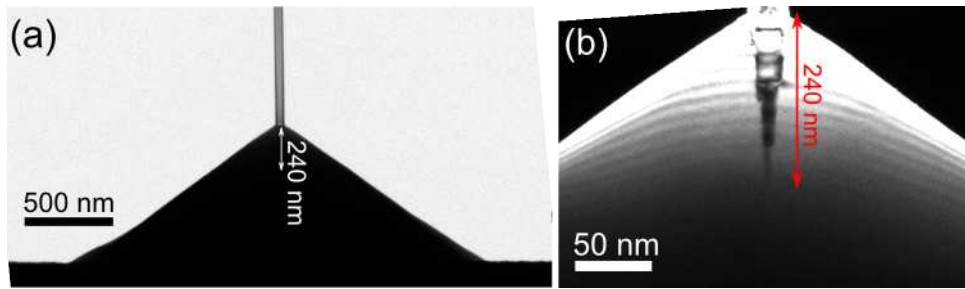


FIGURE 3.19 – Image MET deux ondes avec  $g = (0002)$  d'un nanofil et d'une pyramide de ZnO en croissance sur un substrat de ZnO de polarité O. Le domaine de polarité Zn du nanofil se prolonge 240 nm sous le sommet de la pyramide, ce qui est observé dans 10% des cas lors de la croissance sur ZnO de polarité O.

	ID au sommet de la pyramide	ID dans la pyramide	ID à l'interface avec le substrat
Saphir + ZnO tampon	10/10	0/10	0/10
Substrat ZnO 1	7/7	0/7	0/7
Substrat ZnO 5 min	17/22	5/22	0/22
Substrat ZnO 25 min	11/11	0/11	0/11
Saphir	8/18	2/18	8/18

TABLEAU 3.3 – Récapitulatif de la position des inversions de domaine (ID) en fonction des échantillons.

ventions ont été répétées pour une croissance de nanofils et pyramides sur un substrat de ZnO de polarité O, avec un temps de dépôt de cinq minutes (échantillon nommé Substrat ZnO 1 sur le tableau 3.3). Là encore, l'ID se trouve au sommet de la pyramide pour les sept observations effectuées. Enfin, deux autres croissances sur des substrats de ZnO de polarité O ont été effectuées avec des temps de croissance de 5 et 25 minutes. Après 25 minutes de croissance, l'ID se trouve au sommet de la pyramide pour les onze observations effectuées. Après cinq minutes de croissance, la même chose a été observée pour 17 nanofils sur 22. Par contre, pour 5 nanofils sur 22, l'ID se prolonge jusque dans la pyramide. Cette observation est illustrée sur la figure 3.19. On peut voir que l'ID se prolonge de 240 nm sous le sommet de la pyramide, mais ne va pas jusqu'à l'interface entre le substrat de ZnO et la pyramide. Dans le cas de la croissance de nanofils de ZnO sur couche tampon de ZnO ou sur substrat de ZnO, l'ID ne part jamais de cette couche tampon ou de ce substrat. Si on fait une statistique sur les quatre échantillons observés (un échantillon de croissance de nanofils sur couche tampon, trois échantillons sur substrat de ZnO), nous remarquons que l'ID se trouve au sommet des pyramides dans 90% des cas. Ces statistiques sont récapitulées dans le tableau 3.3. Nous discuterons dans la partie 3.3.4 de la forme du joint d'ID.

La figure 3.20 montre un nanofil surmontant une pyramide après 5 minutes (a) (c) et 25 minutes de croissance (b) (d). Nous pouvons voir sur les figures 3.20 (a) et (b) à faible grandissement que la pyramide croît en hauteur et en diamètre avec le temps. De

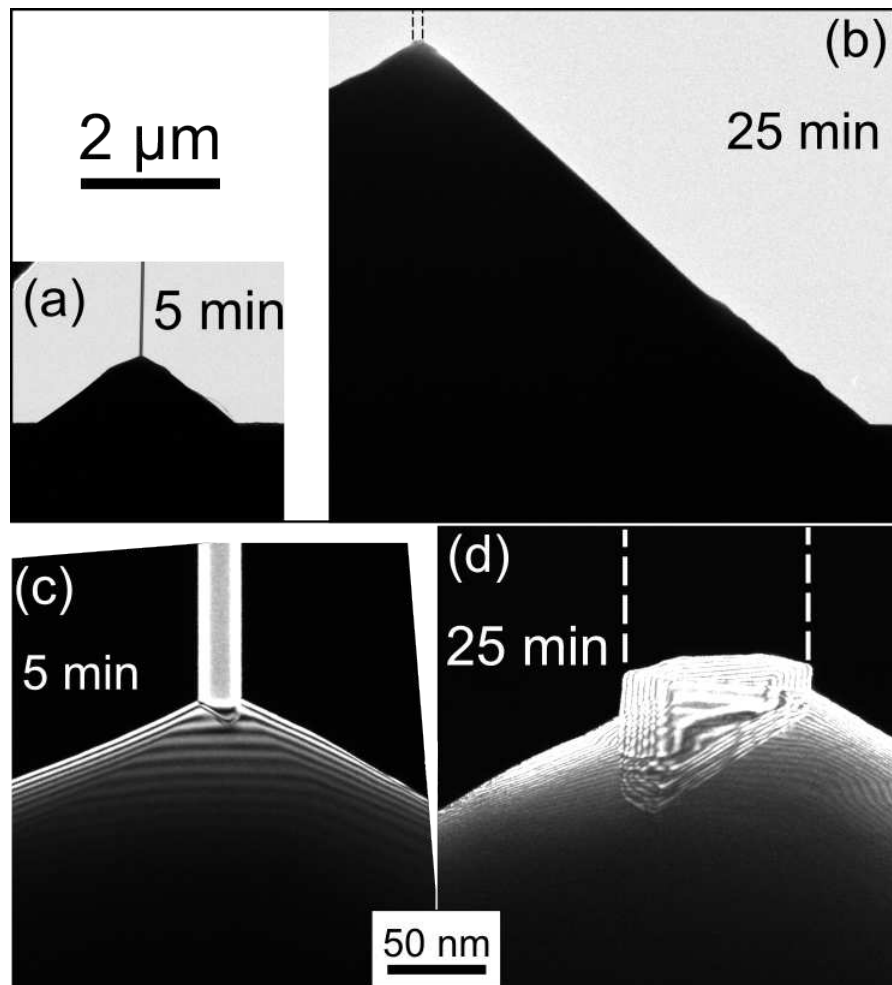


FIGURE 3.20 – Images MET deux ondes avec  $g = (0002)$  de nanofils surmontant des pyramides, en croissance sur un substrat de ZnO de polarité O, pour (a) (c) 5 min de croissance et (b) (d) 25 min de croissance. (a) (b) : images à faible grandissement. (c) (d) : zooms sur les inversions de domaine au sommet des pyramides. Les pointillés sur les images (b) et (d) rappellent la position du nanofil arraché lors de la préparation du coin clivé.



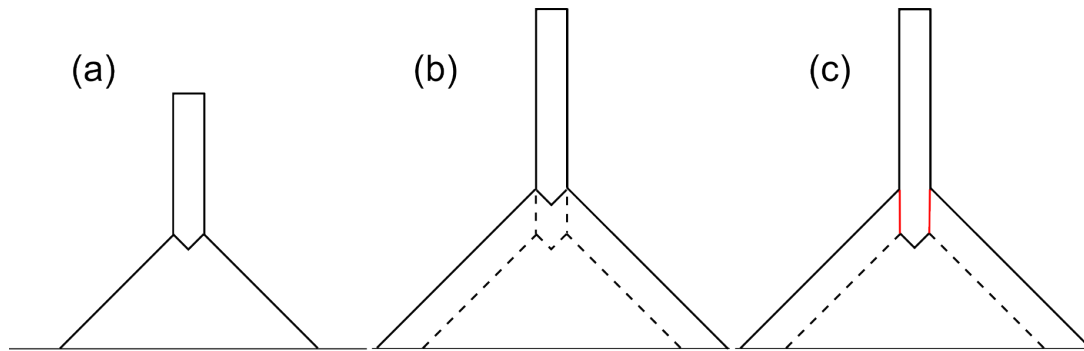


FIGURE 3.21 – (a) Schéma d'un nanofil de polarité Zn au sommet d'une pyramide de polarité O. (b) Le domaine de polarité Zn se déplace lors de la croissance et reste au sommet de la pyramide. (c) Le domaine de polarité Zn ne se déplace pas lors de la croissance.

même pour le nanofil, même si on ne peut pas voir la variation de hauteur sur ces images. De tous les nanofils et pyramides observés, nous pouvons dire que pour 5 minutes de croissance les pyramides font de 0,5 à 1,3  $\mu\text{m}$  de hauteur, avec une moyenne de 0,8  $\mu\text{m}$ . Le diamètre des nanofils va de 10 à 100 nm, avec une moyenne de 50 nm. Pour 25 minutes de croissance, les pyramides mesurent de 1 à 9  $\mu\text{m}$  de hauteur, avec 5  $\mu\text{m}$  en moyenne. Les nanofils mesurent de 20 à 300 nm, avec une moyenne de 180 nm. Les pyramides présentées dans la figure 3.20 sont donc représentatives. Lorsque l'on regarde le zoom sur le sommet de la pyramide au bout de 5 min de croissance (figure 3.20 (c)), on voit l'ID du nanofil qui est au sommet de la pyramide. Après 25 min de croissance, l'ID est toujours au sommet de la pyramide (figure 3.20 (d)). On peut donc en déduire que le joint d'ID se déplace en même temps que la pyramide et le nanofil croissent.

Ce mouvement de l'ID est schématisé sur la figure 3.21. En (a) nous pouvons voir le nanofil sur sa pyramide. En (b) et (c) sont présentés le nanofil et la pyramide dans le cas où l'ID se déplace (b) et dans le cas où l'ID ne se déplace pas et des joints d'ID verticaux sont créés (c). Nous faisons l'hypothèse que l'énergie pour déplacer l'ID est plus faible que l'énergie des joints d'ID verticaux : ainsi le mouvement de l'ID serait favorisé. Il serait intéressant d'aller plus loin dans la compréhension du mouvement du joint d'ID. Nous verrons dans la partie 3.3.4.3 que les impuretés d'aluminium (provenant du substrat de saphir ou de ZnO) pourraient ségréger sur ce joint. Il est possible que la vitesse de déplacement du joint soit corrélée à celle de la diffusion d'Al, les impuretés jouant souvent le rôle de frein (*drag*) lors du mouvement de joints de grains [CONSONNI et FEUILLET, 2011]. Des concentrations d'impuretés différentes pourraient expliquer le fait que dans 10% des cas lors de la croissance sur ZnO, le joint d'ID reste bloqué dans la pyramide. D'autre part, le mouvement d'un joint de grain étant lié à la diffusion des atomes Zn et O de la matrice et des impuretés, celui-ci devrait être thermiquement activé. Des études en temps à différentes températures seraient donc intéressantes. Cependant, la gamme de variation de température est limitée, car la morphologie des nanostructures change drastiquement selon la température [THIERRY, 2011].

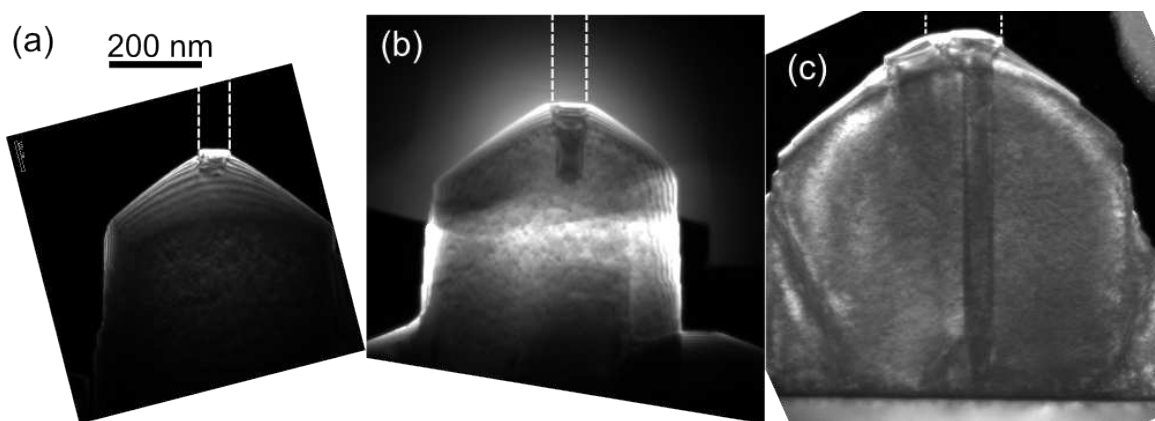


FIGURE 3.22 – Images MET deux ondes avec  $g = (0002)$  de nanofils et pyramides de ZnO élaborés directement sur saphir après 30 min de croissance : (a) ID au sommet de la pyramide, (b) ID à l'intérieur de la pyramide, (c) ID qui part de l'interface ZnO/saphir. Les nanofils arrachés par la colle (voir figure 2.6 page 48) lors de la préparation par amincissement ionique sont matérialisés par des pointillés.

Des échantillons sur substrat de ZnO avec des temps de croissance plus courts ont été élaborés afin de mieux comprendre la germination des ID sur ZnO. Cependant, la densité étant relativement faible en début de croissance, nous n'avons pas pu observer de nanofils ni de pyramides par MET dans les échantillons préparés.

### 3.3.2.3 Inversions de domaine lors de la croissance sur saphir

Nous nous intéressons maintenant au cas de la croissance de nanofils et pyramides de ZnO directement sur saphir, avec la présence d'une couche de mouillage non intentionnelle. Pour un temps de croissance de 30 minutes, nous observons trois cas qui sont présentés sur la figure 3.22. Pour 8 observations sur 18, l'ID se trouve au sommet de la pyramide comme dans le cas général observé lors de la croissance sur ZnO de polarité O (Figure 3.22 (a)). Pour 2 observations sur 18, l'ID se trouve dans une pyramide, comme observé rarement lors de la croissance sur ZnO (figure 3.22 (b)). Enfin, pour 8 observations sur 18, l'ID part de l'interface entre le ZnO et le saphir (figure 3.22 (c)). Ces observations sont récapitulées dans le tableau 3.3. Des observations de nanofils crus pendant une durée d'une minute ont été effectuées pour mieux comprendre la germination. Les images MET haute résolution sont présentées sur la figure 3.23. Dans ce cas, on n'observe que le troisième cas, c'est-à-dire des ID qui partent toutes près de l'interface ZnO/saphir. Il est par contre difficile de dire si l'ID part de la couche de mouillage, ou directement du saphir.

Nous avons remarqué que la densité de nanofils était plus importante lors de la croissance sur saphir que lors de la croissance sur ZnO [THIERRY, 2011]. Nous l'expliquons par le fait que dans le cas de la croissance sur saphir, il y a deux mécanismes de germination différents : sur des pyramides comme lors de la croissance sur substrat ZnO, mais aussi près de l'interface avec le saphir. Ceci est cohérent avec la littérature : lors de la

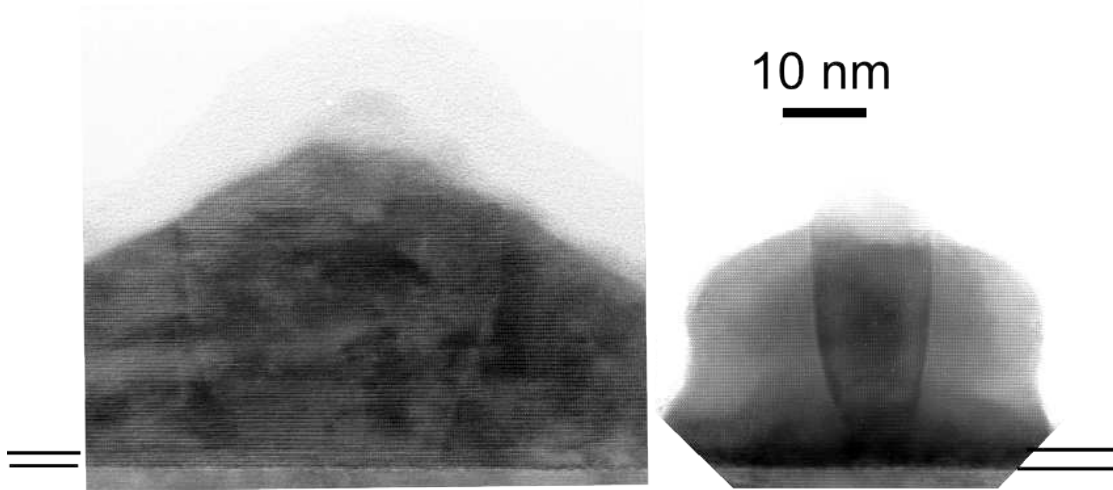


FIGURE 3.23 – Images MET haute-résolution de nanofils et pyramides de ZnO sur saphir après 1 min de croissance. Le sommet des pyramides et des nanofils ont été endommagés lors de la préparation par amincissement ionique. L'épaisseur de la couche de mouillage est signalée par des traits noirs à gauche et à droite de la figure.

croissance de nanofils par ablation laser sur saphir directement, la densité de nanofils est plus importante que lors de la croissance sur couche tampon de ZnO [CAO et al., 2010].

Nous pouvons voir sur l'image MEB vue de dessus de la figure 3.24 un alignement de nanofils et pyramides selon une direction de type  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Cette direction est déterminée grâce à l'orientation des faces latérales des nanofils de type  $\{1\bar{1}00\}$ , celles-ci étant visibles sur l'image zoomée. Cette germination préférentielle pourrait être due aux marches atomiques présentes sur le substrat de saphir. Cependant cette observation d'un alignement n'est pas systématique. D'autre part nous n'observons pas de manière convaincante sur nos images haute-résolution d'ID qui partent de marches atomiques du saphir. Cela peut être dû au fait que les marches en cause ne sont pas dans la direction de l'observation, ou bien encore que les marches ne sont pas la seule cause de germination d'inversion de domaine sur le saphir. Nous remarquons également sur l'image MEB en vue inclinée de la figure 3.25 que des nanofils très denses et parfois désorientés peuvent pousser sur de probables défauts du saphir, comme des rayures ou des poussières.

### 3.3.3 Croissance sélective

Pour l'utilisation des nanofils à des fins applicatives, il faut pouvoir contrôler leur diamètre et leur position. Après un état de l'art, nous présenterons nos résultats de croissance sélective de nanofils de ZnO, l'idée originale étant d'utiliser un substrat de la même polarité que les nanofils avec un masque de SiN élaboré par lithographie. Ces croissances ont été effectuées par Robin Thierry suite à la détermination de la polarité des nanofils.

Dans la littérature, des travaux de croissance sélective de nanofils de GaAs sans catalyseur ont été réalisés dès 2004 sur substrat de GaAs (111)B [MOTOHISA et al., 2004 ; NOBORISAKA et al., 2005]. GaAs a une structure cubique de type sphalérite (Zinc Blende)



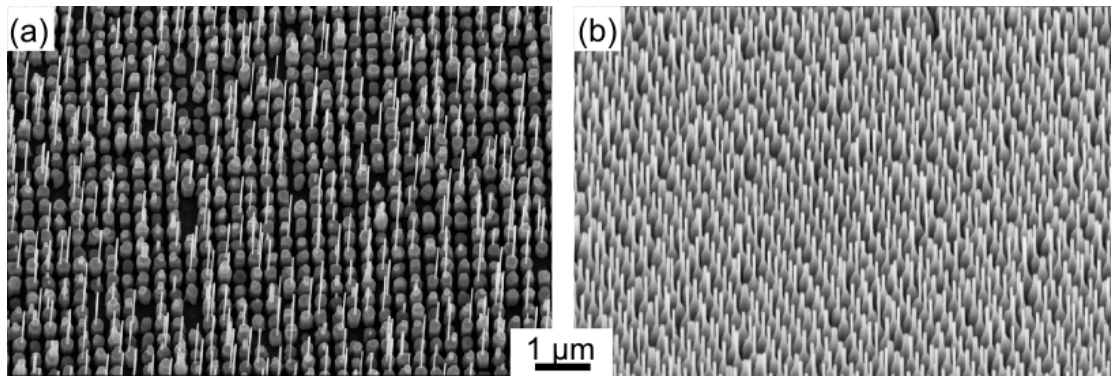


FIGURE 3.26 – Images MEB tiltées de croissance sélective de ZnO sur des substrats de ZnO (a) de polarité O, (b) de polarité Zn.

sans centre de symétrie. On distingue donc les faces terminées par un élément métallique (par exemple la face Ga, ou face  $(111)A$ ) de celles terminées par un élément métalloïde (face As, ou face  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})B$ ). Le même groupe a montré que sur des substrats de GaAs avec d'autres orientations, des nanofils ne sont pas obtenus [IKEJIRI et al., 2007].

Concernant ZnO, deux publications font état de croissance sélective en utilisant des substrats à inversion de polarité périodiques : des bandes de ZnO de polarité Zn et O sont élaborées, puis la croissance de nanofils ZnO se fait seulement sur les bandes de polarité Zn. Dans une publication les auteurs utilisent la croissance catalysée par de l'or [LEE et al., 2008], dans l'autre ils n'utilisent pas de catalyseur [PARK et al., 2010]. La croissance sélective de nanofils de ZnO au travers d'un masque n'a elle jamais été effectuée.

Nous avons effectué des croissances à travers des masques de SiN sur ZnO de polarité O et Zn. 20 à 30 nm de SiN sont déposés, puis le masque est réalisé par lithographie (le motif est tracé par un faisceau électronique). Les ouvertures dans le masque mesurent 80 nm de diamètre. Sur la figure 3.26 nous pouvons voir les images MEB tiltées dans le cas d'une croissance sur ZnO de polarité O (a) et ZnO de polarité Zn (b). Dans le premier cas, des pyramides sont observées dans toutes les ouvertures du masque. Certaines de ces pyramides ont un nanofil à leur sommet. Ce sont des pyramides de polarité O qui poussent dans les ouvertures sur ZnO de polarité O. Sur ces pyramides peuvent germer des nanofils de polarité Zn. Ces interprétations sont cohérentes avec les mesures de polarité présentées précédemment. Sur la figure 3.26 (b), nous voyons des nanofils sur chaque ouverture du masque. Ce sont des nanofils de polarité Zn qui ont poussé sur le ZnO de polarité Zn. Des pyramides sont présentes au pied des nanofils, et elles ont un diamètre supérieur à la taille du trou. Nous faisons l'hypothèse que ce sont des pyramides de polarité O qui croissent latéralement par dessus le masque de SiN, de manière similaire à ce que nous observerons pour GaN dans la partie 3.4.

Nous pouvons également noter que la croissance dans les mêmes conditions sur un substrat de ZnO de polarité Zn donne une couche mince continue. C'est le masque qui permet d'avoir de petits germes de polarité Zn, et donc des nanofils.



### 3.3.4 Mécanismes de germination

A la lumière des résultats présentés dans les parties 3.3.1 et 3.3.2 sur la croissance des nanofils et pyramides de ZnO, nous pouvons discuter des morphologies obtenues sur ZnO de polarité O et Zn, puis des mécanismes de germination des nanofils de polarité Zn sur saphir et sur ZnO de polarité O. Ce dernier cas implique forcément l'existence d'une inversion de polarité.

#### 3.3.4.1 Morphologie comparée sur ZnO (0001) de polarité Zn et O

Sur ZnO de polarité Zn et en conditions riche O (ce qui est le cas de toutes nos croissances), il a été démontré que des germes se forment à très forte densité et que les atomes adsorbés diffusent peu [YU et LIU, 2008] : la croissance se fait donc couche par couche comme nous l'avons évoqué dans la partie 3.3.3. Par contre, nous avons vu alors qu'en présence d'un masque laissant apparaître de petits germes, la croissance sur face Zn se fait sous forme de nanofil. Ce type de germination d'un nanofil de polarité Zn est la plus évidente.

Voyons maintenant le cas de la croissance sur ZnO de polarité O. Que ce soit sur la couche de mouillage formée sur le saphir, sur la couche tampon ou sur un substrat de ZnO, des nanofils et des pyramides croissent sur ZnO de polarité O. La morphologie de ZnO avec des îlots lors de la croissance selon la polarité O a déjà été observée [MATSUI et al., 2004]. Elle a été expliquée en conditions de croissance riche O par deux raisons : sur ZnO de polarité O, la germination est limitée, et la diffusion est forte [YU et LIU, 2008]. Il y a donc formation d'îlots espacés. Ce n'est qu'avec des conditions bien spécifiques (haute température, très fort rapport VI/II et apport de HCl) que des couches lisses de polarité O sont obtenues. La présence de pyramides / îlots de polarité O sur ZnO de polarité O étant expliquée, nous allons maintenant discuter des mécanismes de germination possible de nanofils de polarité Zn, soit près de l'interface avec le saphir, soit sur les pyramides de polarité O.

#### 3.3.4.2 Germination près de l'interface avec le saphir

Rappelons que dans le cas d'ID prenant naissance près de l'interface avec le saphir, il est difficile d'affirmer si l'ID naît sur le saphir ou sur la fine couche de mouillage de ZnO (figure 3.23 page 86). Nous discuterons ici ces deux possibilités : la germination sur le saphir dans les paragraphes *saphir non polaire*, et *marches atomiques*, et la germination sur la couche de mouillage dans le paragraphe *contrainte*.

**Saphir non polaire** Cherns *et al.* proposent que les inversions de polarité prennent naissance à l'interface avec le saphir. Elles seraient dues aux conditions de croissance initiales, dont la préparation de surface [CHERNS et SUN, 2008]. Ils rappellent que ZnO

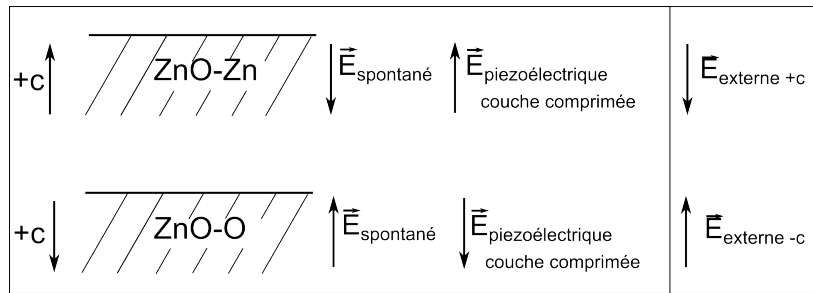


FIGURE 3.27 – A gauche, schéma montrant le sens du champ électrique spontané et du champ piézoélectrique dans une couche comprimée pour ZnO de polarité Zn et O. A droite, sens du champ électrique qui favorise la croissance dans la direction +c (polarité Zn) et -c (polarité O) [YOSHIE et al., 1981a].

de polarité O ou Zn peut être obtenu de manière contrôlée grâce à des traitements de surface du saphir [MEI et al., 2004 ; MEI et al., 2005]. De plus des ID partant de l'interface ZnO/saphir ont parfois été observées lors de la croissance de couches minces de ZnO sur saphir [NARAYAN et al., 1998], ou lors de la croissance de nanofils de ZnO sur saphir [PARK et al., 2007a]. Le saphir n'étant pas polaire, on peut légitimement penser que l'une ou l'autre polarité peuvent être obtenues sur ce substrat. Nous avons vu qu'une couche de mouillage se formait sur le saphir. Elle est principalement de polarité O, mais on peut envisager que des germes de polarité Zn se forment en plus petite proportion, car l'énergie de surface de ZnO de polarité Zn est un peu plus grande ( $2,25 \text{ J/m}^2$ ) que celle de ZnO de polarité O ( $2,04 \text{ J/m}^2$ ) [NA et PARK, 2010]. Les quelques germes de polarité Zn formeraient des nanofils partant du saphir, et la majorité des germes de polarité O la couche de mouillage. Ce mécanisme est cohérent avec la présence de certains nanofils sans pyramides en début de croissance (figure 3.8 page 74).

**Marches atomiques** Que ce soit pour GaN ou pour ZnO, il a été proposé que les marches atomiques du saphir induisent la formation d'ID. Pour GaN, une inversion de polarité au niveau de la marche atomique permet de mieux accommoder le désaccord dû à la translation verticale des deux cristaux de part et d'autre de la marche [RUTERANA et al., 2000]. Pour ZnO, Park *et al.* remarquent que des inversions de domaines naissent sur des marches atomiques, mais affirment à tort que les inversions de domaine n'ont pas de lien avec la croissance des nanofils [PARK et al., 2007a]. Nous avons observé parfois un alignement de nanofils et pyramides selon des marches atomiques. Nous pensons donc que les marches atomiques sont une possibilité (pas la seule) d'initier la croissance de nanofils.

**Contrainte** Dans la littérature, la plupart des publications discutant des mécanismes de croissance de nanofils de ZnO par MOVPE invoquent le rôle de la contrainte pour expliquer la germination. Les nanofils permettraient de relâcher la contrainte de la couche de mouillage grâce à leurs surfaces libres [CONG et al., 2005 ; CAO et al., 2010 ; LIAO

et al., 2008 ; PARK et al., 2006b]. Ce mécanisme nous semble pour le moins incomplet car il ne prend pas en compte les polarités différentes de la couche de mouillage et des nanofils. Nous pensons par contre que la contrainte dans une couche d'un matériau piézoélectrique peut avoir un rôle dans la germination d'inversions de polarité. En effet, nous avons vu dans l'état de l'art (partie 3.1) qu'un champ électrique externe appliqué sur le substrat pouvait accélérer la croissance dans une direction donnée  $+c$  ou  $-c$  [YOSHIE et al., 1981a]. On peut penser que le champ a aussi une influence sur la germination : lors de la croissance sur une électrode chargée, un champ externe appliqué favoriserait un grain avec un champ spontané dans le même sens. Ainsi, en appliquant un champ externe vers le haut, on aurait plutôt germination d'un grain de polarité O, et en appliquant un champ externe vers le bas, un grain de polarité Zn. Rappelons qu'un matériau piézoélectrique comporte un champ électrique spontané et un champ piézoélectrique dépendant de la déformation de la maille. Les directions des champs électriques favorisant la croissance dans l'une ou l'autre direction, ainsi que les champs spontanés et piézoélectriques pour une couche comprimée sont schématisés dans la figure 3.27. Nous considérons une couche comprimée car dans le cas étudié ici, la rotation de  $30^\circ$  dans le plan  $c$  de la couche de mouillage de ZnO par rapport au saphir induit une compression de ZnO dans le plan.

Regardons les ordres de grandeur de ces différents champs. La valeur du champ spontané est de  $-0,047 \text{ C/m}^2$  [OZGUR et al., 2005]. La valeur du champ électrique externe imposé qui favorise la croissance  $\pm c$  dans les publications de Yoshiie *et al.* est de  $10 \text{ kV/cm}$ . Or on a  $E = \frac{1}{\epsilon_{\text{ZnO}}} \frac{q}{r^2}$ , avec  $\epsilon_{\text{ZnO}} = 12,64 \times \epsilon_0$  et  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ . D'où  $\frac{q}{r^2} \approx 10^{-10} \times 10^6 = 10^{-4} \text{ C/m}^2$ .

Si nous considérons maintenant une couche de polarité O en compression dans le plan, comme c'est le cas pour la couche de mouillage de ZnO sur saphir, le champ piézoélectrique devient opposé au champ spontané. Calculons la déformation uniaxiale positive selon  $c$   $\epsilon_{33}$  pour que le champ piézoélectrique compense le champ interne spontané. Nous obtenons  $\epsilon_{33} = E/e_{33} = 0,047 = 4,7\%$ , avec  $e_{33} = 1 \text{ C/m}^2$  le coefficient piézoélectrique dans la direction  $c$ . Pour la déformation d'une couche en compression dans le plan ( $\epsilon_{33} > 0$  et  $\epsilon_{13} < 0$ ), le champ est également positif. Si la couche de mouillage de polarité O avait une déformation résiduelle supérieure à  $4,7\%$ , le champ piézoélectrique provoqué par cette déformation étant dans le même sens que le champ spontané de ZnO de polarité Zn, il pourrait favoriser la germination de nanofils (de polarité Zn). Mais sachant que la relaxation plastique d'une couche de ZnO sur saphir se fait dès les premières mono-couches atomiques [NARAYAN et LARSON, 2003], il est en fait peu probable que la couche de mouillage comprimée soit à l'origine des inversions de polarité. La germination près de l'interface avec le saphir se ferait donc uniquement sur le saphir et pas sur la couche de mouillage.



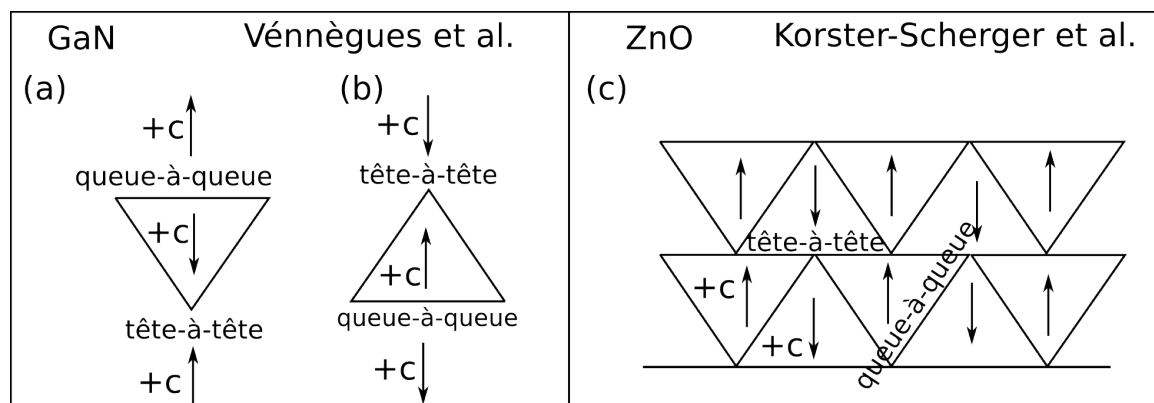


FIGURE 3.28 – Configuration des inversions de domaine dans (a), (b) GaN dopé Mg [VENNEGUES et al., 2000a], et (c) ZnO dopé  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [KORSTER-SCHERGER et al., 2007]. Les flèches indiquent la direction  $+c$ . (a) ID de polarité N dans une matrice de polarité Ga. (b) ID de polarité Ga dans une matrice de polarité N. (a) et (b) : pour GaN, configuration tête-à-tête pour les joints d'ID inclinés, queue-à-queue pour les joints d'ID basaux. (c) Pour ZnO, configuration queue-à-queue pour les joints d'ID inclinés, tête-à-tête pour les joints d'ID basaux.

### 3.3.4.3 Germination sur ZnO de polarité O

Les mécanismes possibles de germination de nanofils près de l'interface avec le saphir ayant été discutés, nous allons maintenant discuter de la germination spontanée d'ID sur ZnO de polarité O, qui est assez surprenante. En effet, si on compare avec GaN qui est un matériau proche de ZnO et très étudié, il n'a jamais été observé pour ce matériau d'ID spontanées : celles-ci sont dues à des changements de conditions de croissance, ou à des états de surface différents au départ de la croissance. Nous avançons deux hypothèses : le rôle des impuretés d'aluminium et les changements de polarité dans les nanostructures.

**Dopage Al** Nous allons d'abord examiner les publications sur les ID dans GaN. Lors du dopage de GaN avec du magnésium, il a été observé que des ID se produisaient [RAMACHANDRAN et al., 1999; ROMANO et al., 2000; VENNEGUES et al., 2000a; VENNEGUES et al., 2003; GRANDJEAN et al., 2003]. Comme on peut le voir sur la figure 3.28 (a) et (b), les joints d'ID sont soit inclinés, de type  $\{11\bar{2}3\}$  en moyenne (composés en fait de segments successifs  $\{11\bar{2}2\}$  et  $\{11\bar{2}6\}$  [VENNEGUES et al., 2003]) dans une configuration tête-à-tête, soit dans les plans de base dans la configuration queue-à-queue [VENNEGUES et al., 2000a; VENNEGUES et al., 2003]. La concentration moyenne de Mg est estimée à plus de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dans ces échantillons.

Concernant ZnO, un changement de polarité a déjà été observé lors du dopage par de l'aluminium. Lors de la croissance sur saphir [ADACHI et al., 2008] ou sur verre [ADACHI et al., 2011], une couche de polarité O est obtenue. Par contre, lors de la croissance de ZnO dopé avec 1% d'Al, une couche de polarité Zn est obtenue. Comme ZnO est utilisé pour faire des varistors, de nombreuses publications sur ZnO polycristallin fortement dopé sont publiées dans les journaux concernant les céramiques. Il a été remarqué que les ID

étaient plus nombreuses lorsque le dopage avec  $\text{SnO}_2$  était plus important [DANEU et al., 2000]. De même avec le dopant  $\text{Ba}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [MAKOVEC et TRONTELJ, 1994], ou avec 0,5% molaire de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [KORSTER-SCHERGER et al., 2007]. Dans ce dernier cas, les joints d'ID sont montrés dans la figure 3.28 (c) : ils sont dans les plans de base pour une ID tête-à-tête, et dans des plans inclinés pour une ID queue-à-queue.

Que ce soit dans le cas de GaN ou de ZnO, les auteurs cités ci-dessus remarquent que les impuretés ségrègent sur les joints d'ID. Dans notre cas, nous avons une ID de type queue-à-queue avec un joint d'ID incliné. Ceci est cohérent avec les observations faites sur ZnO dopé avec de l'oxyde de fer. Il est possible que de l'aluminium venant du substrat saphir ou du substrat de ZnO soit la cause de la germination des ID. Les études de Stéphane Brochen et d'Alexandre Ribeaud (thèse de S. Brochen en cours au LETI et [RIBEAUD, 2011]) montrent qu'à la température de croissance des nanofils (autour de  $850^\circ\text{C}$ ), la diffusion d'Al est non négligeable. Cependant, le seuil de solubilité d'Al dans ZnO à  $850^\circ\text{C}$  est de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui correspond à 0,05% environ : ce sont de faibles concentrations par rapport aux observations qui ont été faites dans la littérature soit sur GaN soit sur ZnO. La concentration d'aluminium dans les substrats de ZnO utilisés (de marque Crystec) est encore plus faible, à  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  environ. Nous avons estimé par un modèle de diffusion (thèse en cours de Stéphane Brochen), qu'au bout de 30 s de croissance à  $880^\circ\text{C}$ , avec un réservoir à  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , la concentration d'Al était de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à 23 nm de l'interface substrat ZnO / couche ZnO. Si une telle concentration de 0,02% suffit à provoquer une ID, alors nous pourrions expliquer la germination des ID sur de petites pyramides lors de la croissance de nanofils sur ZnO de polarité O. Pour trancher quant au rôle de l'aluminium dans la germination des ID, il faudrait faire une croissance simultanée avec un substrat de la marque Tokyo Denpa avec  $5 \times 10^{15}$  atomes d'Al par  $\text{cm}^3$ , avec un substrat de la marque Crystec avec  $5 \times 10^{17}$  atomes d'Al par  $\text{cm}^3$ , et avec une couche de ZnO intentionnellement dopée Al ( $C_{\text{Al}} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Si Al est bien en jeu, alors il devrait y avoir de plus en plus de nanofils lorsque sa concentration augmente. Peut-être que dans un échantillon fortement dopé, une sur-concentration d'aluminium serait détectable sur le joint d'ID (par EDX par exemple). Dans nos échantillons, probablement à cause de la trop faible concentration d'Al, nous n'en avons pas détecté. A ce stade, nous n'avons donc pas assez d'éléments pour conclure sur un possible rôle d'Al dans la germination des ID.

**Changement de polarisation dans une nano-pyramide de polarité O** Une dernière hypothèse pour expliquer la germination des ID est le champ de polarisation interne qui pourrait être inversé dans les nanostructures. Plusieurs publications traitent de ce sujet, notamment grâce à des calculs *ab-initio*. Des auteurs montrent que le moment dipolaire dans un nanofil de GaAs de structure wurtzite peut être inversé par rapport au moment dipolaire dû à la structure du matériau (la polarisation interne) à cause de la terminaison des surfaces [AVRAAM et al., 2011]. Les auteurs ont choisi GaAs en structure wurtzite

(au lieu de la structure zinc blende usuelle de GaAs) car GaAs offre des temps de calculs relativement faibles, et la structure wurtzite permet d'appréhender les phénomènes de polarité à l'œuvre dans les nanofils de ZnO ou CdSe. Dans des nanofils de ZnO, il a été démontré que le moment dipolaire pouvait aussi être inversé à cause de la relaxation et de la reconstruction des surfaces [CICERO et al., 2009], et que celui-ci dépend plus de la contribution des surfaces que de celle due à la structure du matériau [DAG et al., 2011]. Dans des nano-cristaux de CdS (structure sphalérite), il a été montré que le moment dipolaire dépendait de manière cruciale de la forme des nano-cristaux [SHANBHAG et KOTOV, 2006].

Il est donc envisageable qu'en tout début de croissance, une nano-pyramide de polarité O ait son moment dipolaire inversé par rapport au moment de la structure sous forme massive, que ce soit à cause de la forme de la pyramide, de l'environnement ambiant, des relaxations en surface... Ainsi un nanofil de polarité zinc pourrait germer sur une pyramide de polarité O. Pour avancer sur ce point, il faudrait réaliser des observations de la forme et de la taille des pyramides en tout début de croissance, sur substrat ZnO (pour simplifier les mécanismes de germination par rapport à la croissance sur saphir). Il y a peut-être une forme ou une taille critique pour lesquelles les nanofils germent sur les pyramides. A partir de là, on pourrait envisager des calculs *ab-initio* du moment dipolaire dans ces nano-pyramides de ZnO de polarité O, pour voir si le moment dipolaire est effectivement inversé par rapport à celui du matériau massif.

## 3.4 Comparaison avec les nanostructures de GaN

Nous avons également étudié durant cette thèse le lien entre la polarité et la forme des nanostructures lors de la croissance par MOVPE de GaN sur saphir, puis lors de la croissance de GaN sur des substrats de GaN de polarité choisie. GaN ayant la même structure wurtzite que ZnO, nous allons pouvoir comparer les matériaux. Ces travaux ont été publiés dans *Applied Physics Letters* [CHEN et al., 2010c].

### 3.4.1 État de l'art

La croissance de nanofils de GaN par MOVPE se fait en général à l'aide de catalyseurs [KUYKENDALL et al., 2003]. Récemment, il a été montré la possibilité de faire croître par MOVPE des nanofils sans catalyseur sur saphir [KOESTER et al., 2010]. La croissance de nanostructures sur couche tampon de GaN ou substrat de GaN est intéressante pour l'intégration des nanofils dans des dispositifs, car GaN dopé est semi-conducteur contrairement au saphir qui est isolant : cela permet un contact électrique au pied des nanofils de meilleure qualité et plus aisé. Mais lors de la croissance sur GaN, des pyramides et non des fils sont obtenues en général [TACHIBANA et al., 2000 ; EDWARDS et al., 2004 ; CHEN et al., 2011], sauf dans le cas particulier de croissance pulsée [HERSEE et al., 2006].

A ce stade, le rôle de la polarité dans la croissance des nanofils n'a pas été exploré dans la littérature. Pourtant, le rôle clé de la polarité sur la morphologie des couches minces de GaN sur saphir a été mis en évidence à la fin des années 1990, lors de la croissance par MOVPE [DAUDIN et al., 1996; ROUVIERE et al., 1996] ou par MBE [ROMANO et MYERS, 1997]. Selon la préparation de surface et les ratio de précurseurs, des couches lisses de polarité Ga, ou rugueuses avec des pyramides de polarité N entourant des cheminées de polarité Ga sont obtenues. Ces morphologies sont attribuées à des vitesses de croissance différentes selon la polarité. D'autre part, il a été montré que les nanofils crus par MBE étaient tous de polarité Ga [CHERNS et al., 2008b; CHEZE et al., 2010] ou tous de polarité N [HESTROFFER et al., 2011], selon les conditions de croissance. Enfin, lors de la croissance de microcristaux de GaN, il a été remarqué que les faces cristallines étaient dans le plan  $c$  lors de la croissance selon la direction  $[000\bar{1}]$ , et pyramidales lors de la croissance selon  $[0001]$  [AOKI et al., 2002]. Enfin, des travaux simultanés aux nôtres ont été publiés récemment par le groupe de Waag [BERGBAUER et al., 2010; BERGBAUER et al., 2011; FIGGE et al., 2011; LI et al., 2011], et par une équipe du CNRS-CHREA [ALLOING et al., 2011]: ils montrent que les nanofils de GaN crus par MOVPE sur saphir sont de polarité N, entourés de domaines plus petits de polarité Ga.

Nous allons maintenant décrire nos résultats qui concernent d'abord l'étude de la polarité des nanofils de GaN sur saphir, puis le contrôle de la forme des nanostructures grâce à un substrat de GaN de polarité choisie.

### 3.4.2 Polarité des nanostructures de GaN

Dans un premier temps, des croissances auto-organisées de nanofils de GaN sur saphir ont été effectuées. Le procédé de croissance est décrit en détail dans [KOESTER et al., 2010], nous donnons ici seulement quelques éléments. La croissance se fait par MOVPE en utilisant  $\text{NH}_3$ , le triméthylgallium et le silane comme précurseurs de l'azote, du gallium et du silicium. Après un recuit sous hydrogène du saphir, une nitruration est faite en surface. Lors de la croissance de couches minces, ce procédé conduit à des couches de GaN de polarité N [LIU et al., 2007]. Pour la croissance de nanofils, un masque fin de  $\text{SiN}_x$  est déposé in-situ avant la croissance de GaN. Ce masque n'est pas gravé par lithographie, mais il est discontinu et donc percé aléatoirement. La figure 3.29 (a) montre une image MEB de ces nanofils. Ils croissent dans la direction  $c$  en épitaxie avec le saphir. La figure 3.29 (b) montre une image STEM d'un nanofil avec deux domaines inversés séparés par un joint d'ID (indiqué par une flèche blanche): un domaine se termine par une face horizontale, l'autre par une face inclinée sur le côté du nanofil. Des clichés CBED réalisés sur ces domaines sont montrés sur les figures 3.29 (c) et (d) respectivement. En comparant avec le cliché CBED simulé (figure 3.29 (e)), nous déduisons que le plus petit domaine avec une face inclinée croît selon la direction  $[0001]$  (polarité Ga), alors que le domaine principal avec une face horizontale croît dans la direction  $[000\bar{1}]$  (polarité N), ce qui est

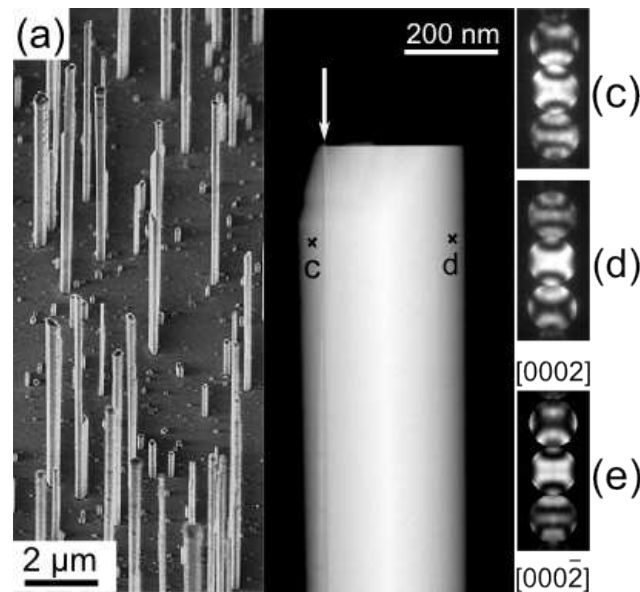


FIGURE 3.29 – Croissance auto-organisée de nanofils de GaN sur saphir : (a) image MEB en vue inclinée, (b) image STEM HAADF d'un nanofil. (c)(d)(e) Les clichés CBED des points notés c et d sont comparés avec (e) la simulation réalisée avec JEMS pour une épaisseur de 110 nm. Les clichés CBED montrent la polarité Ga du domaine avec la face sommitale inclinée (c), et la polarité N de la face sommitale horizontale (d).

la polarité attendue du fait de la nitruration de la surface [LIU et al., 2007]. D'autre part, nous avons remarqué que les ID prennent naissance à l'interface avec le substrat de saphir. Nous supposons donc que la détermination de la polarité est liée soit à la fine couche d'AlN formée pendant la nitruration du saphir, soit à la fine couche de  $SiN_x$ .

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des croissances sélectives sur des substrats de saphir avec un masque épais de  $Si_3N_4$  (fabriqué ex-situ par lithographie, avec des trous d'environ 400 nm de diamètre) afin de pouvoir identifier le masque sur les images MET et examiner son influence sur la polarité. Des temps de croissance courts (environ 200 s) ont été choisis afin d'observer les germes des nanofils de GaN (figure 3.30 (a)). Sur la figure 3.30 (b) nous montrons une image STEM d'un tel germe : nous voyons une projection en deux dimensions du germe dans son intégralité. Nous pouvons voir la partie centrale qui se termine par une face horizontale, entourée par un cristal qui se termine par des faces inclinées. La partie centrale mesure environ 400 nm, ce qui correspond au diamètre des trous dans le masque. Des joint d'ID sont visibles près des ouvertures du masque, indiquées par des flèches blanches. Le cliché CBED de la partie centrale de ce germe n'a pu être exploité, probablement à cause d'une superposition entre les cristaux de la partie centrale et de la partie extérieure. Un germe de nanofils aminci par abrasion ionique est montré sur la figure 3.30 (c). Il a pu être analysé par CBED, et le cliché 3.30 (d) montre que la partie centrale à face horizontale est de polarité N, alors que le cliché 3.29 (e) montre que la partie à face inclinée est de polarité Ga. On aurait donc germination de GaN de polarité N sur l'AlN formé par nitruration, et GaN de polarité Ga sur  $SiN_x$ . Cette hypothèse est cohérente avec les travaux de Bergbauer

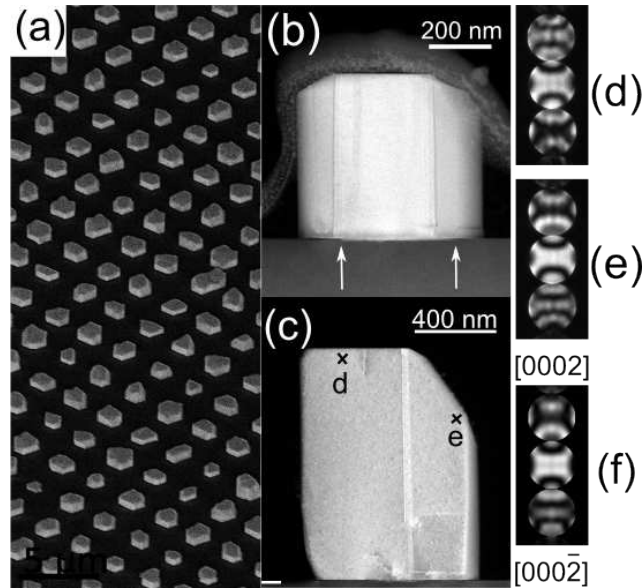


FIGURE 3.30 – Croissance sélective de nano-plots de GaN sur saphir : (a) image MEB en vue inclinée, (b) (c) images STEM HAADF. Sur la figure (b) les flèches blanches indiquent le bord du masque . Les clichés CBED des points notés d et e sont donnés en (d) et (e). La simulation CBED avec JEMS pour une épaisseur de 110 nm de GaN est donnée en (f). Ces clichés montrent la polarité Ga du domaine avec la face sommitale inclinée (e), et la polarité N de celui à face sommitale horizontale (d).

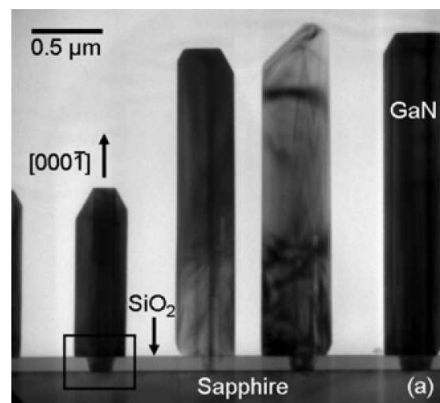


FIGURE 3.31 – Image MET de nanofils de GaN crus par MOVPE sur saphir nitruré à travers un masque de  $\text{SiO}_2$ , tirée de [BERGBAUER et al., 2010].



*et al.* [BERGBAUER et al., 2010 ; BERGBAUER et al., 2011]. La polarité N des nanofils est démontrée par attaque chimique dans leur publication de 2010, et des domaines de polarité Ga sont remarqués dans leur publication de 2011 : les auteurs pensent comme nous que les domaines de polarité Ga germent sur le masque, qui est  $\text{SiO}_2$  dans leur cas. Sur la figure de leur publication de 2010 reproduite dans la figure 3.31, nous pouvons voir que les domaines à faces horizontales (de polarité N) partent du saphir nitruré, et les domaines à faces inclinées (de polarité Ga) partent du masque de  $\text{SiO}_2$ .

En s'appuyant sur ces résultats montrant la dépendance de la forme des nanostructures en fonction de leur polarité, nous avons effectué des croissances auto-organisées de nanostructures sur des substrats de GaN de polarité N et Ga, après dépôt de  $\text{SiN}_x$ . Les images MEB en vue inclinée des croissances sur polarité N et Ga sont montrées dans les figures 3.32 (a) et (f), respectivement. Des nanofils sont obtenus dans le premier cas, et des pyramides dans le second. Une image STEM du sommet d'un nanofil est montrée dans la figure 3.32 (b). La partie centrale du nanofil se termine par une face horizontale et le cliché CBED réalisé sur ce domaine montre qu'il est de polarité N (Figure 3.32 (d)). La polarité du substrat est confirmée par le cliché CBED de la figure 3.32 (e). Des domaines avec des faces inclinées sont présents sur les côtés du nanofil, et le cliché CBED réalisé sur un de ces domaines montre qu'ils sont de polarité Ga (Figure 3.32 (c)). Les simulations qui permettent de distinguer les disques de diffraction  $[0002]$  et  $[000\bar{2}]$  sont données en 3.32 (k) et (l) pour des épaisseurs respectives de 110 et 60 nm. La polarité des pyramides est déterminée grâce aux clichés CBED de la figure 3.32 (h) et (i). Les pyramides sont de polarité Ga, tout comme le substrat (3.32 (j)). Comme attendu, la polarité est conservée entre le substrat et les nanostructures. Comme dans le cas de croissance sur saphir nitruré, les nanofils de polarité N sont entourés de domaines de polarité Ga, qui prennent probablement naissance sur  $\text{SiN}_x$ . Dans la perspective de faire des dispositifs opto-électroniques avec les nanofils, les défauts que sont les joints d'ID peuvent poser problème : les impuretés et les porteurs électriques pourraient être piégés sur les joints. Pour résoudre ce problème, plusieurs possibilités sont proposées : changer les conditions de croissance pour privilégier la croissance du domaine de polarité N [WAAG, 2011], ou alors utiliser une couche tampon de 1 à 2 nm de GaN à la place de la fine couche de  $\text{SiN}_x$  [CHEN, 2011].

### 3.4.3 Comparaison avec ZnO

Discutons maintenant des similitudes et des différences entre la croissance de nanofils de ZnO et de GaN. Elles sont résumées dans le schéma de la figure 3.33. Tout d'abord, les nanofils de ZnO poussent dans la direction  $[0001]$ , alors que ceux de GaN poussent dans la direction  $[000\bar{1}]$ . Inversement, les pyramides de ZnO poussent dans la direction  $[000\bar{1}]$ , alors que celles de GaN poussent dans la direction  $[0001]$ . Il y a une direction de croissance privilégiée pour les nanofils dans les deux cas, mais pour ZnO les faces semi-

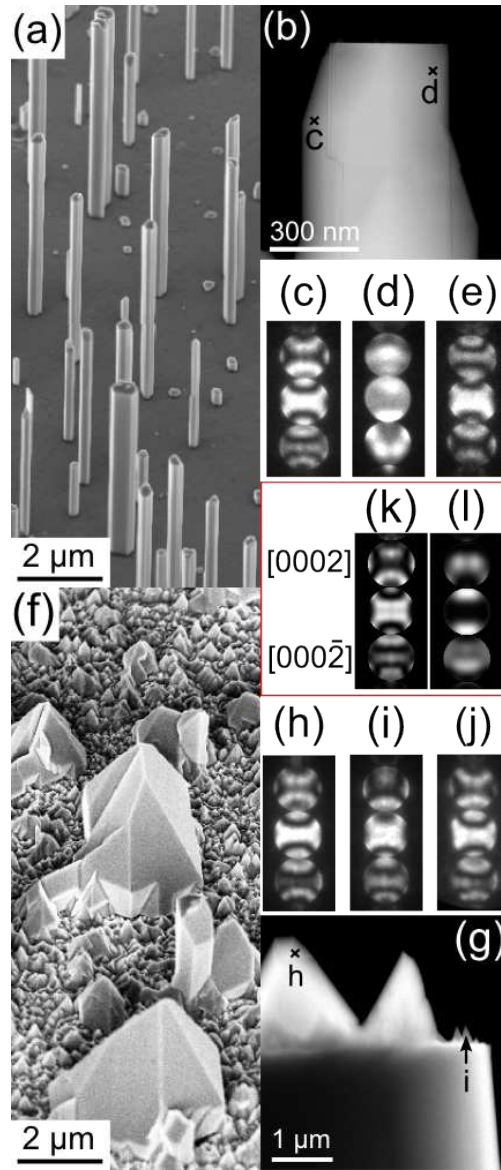


FIGURE 3.32 – Croissance auto-organisée de nanofils de GaN sur un substrat de GaN de polarité N : (a) image MEB en vue inclinée, (b) image STEM HAADF. Clichés CBED montrant (c) la polarité Ga du domaine avec la facette inclinée, (d) la polarité N du domaine avec une facette horizontale, et (e) la polarité N du substrat. Croissance auto-organisée de pyramides de GaN sur un substrat de GaN de polarité Ga : (f) image MEB en vue inclinée, (g) image STEM HAADF. Clichés CBED montrant la polarité Ga (h) d'une grosse pyramide, (i) d'une petite pyramide, et (j) du substrat de GaN. Les simulations CBED avec JEMS pour une épaisseur de 110 et 60 nm de GaN sont données en (k) et (l) respectivement.



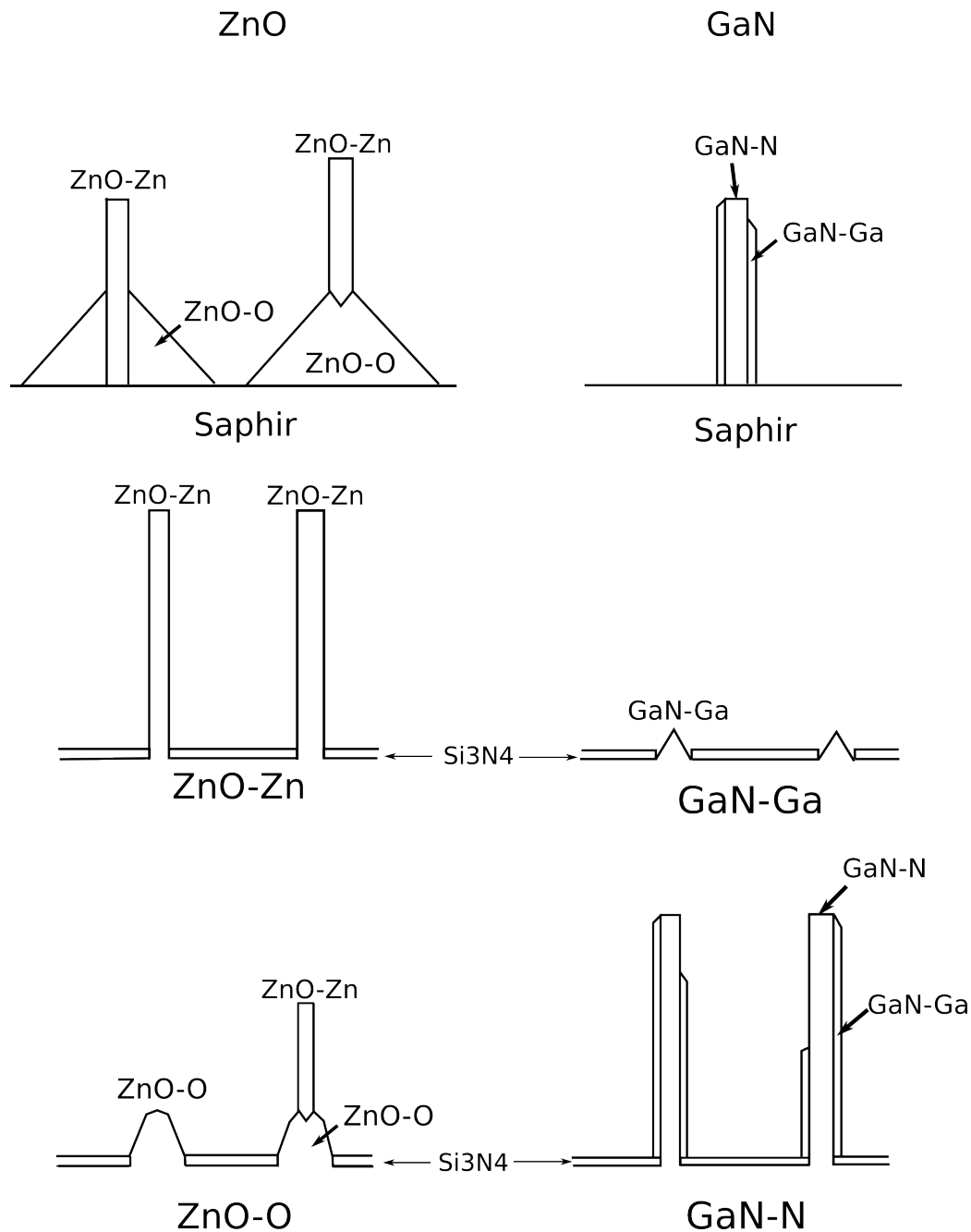


FIGURE 3.33 – Schéma récapitulatif du rôle de la polarité dans les croissances de nanofils ZnO et GaN. Direction de croissance des nanofils  $+c$  pour ZnO (polarité Zn) et  $-c$  pour GaN (polarité N). Germination sur saphir ou sur GaN de polarité N pour les nanofils de GaN. Germination sur saphir, sur ZnO de polarité Zn, et germination spontanée sur pyramides de polarité O pour les nanofils de ZnO.

polaires métalliques sont les plus réactives, alors que pour GaN c'est la face polaire N, dans le cas étudié ici. Nous avons vu que pour ZnO, la direction de croissance des nanofils était  $+c$  quelle que soit la méthode de croissance (voir partie 3.1). Pour GaN, les nanofils peuvent être de polarité Ga ou N selon les conditions de croissance : l'anisotropie entre les deux directions de croissance est moins marquée, et dépend des conditions expérimentales. Pour ZnO comme pour GaN, un substrat de la polarité adéquate avec un masque permet d'obtenir soit des pyramides soit des nanofils. A ceci près que des nanofils de polarité Zn peuvent germer spontanément au sommet des pyramides de ZnO de polarité O.

Enfin, des auteurs ont imaginé de faire croître des nanofils de ZnO sur des pyramides de GaN, elles-même obtenues par croissance sélective sur silicium [HONG et al., 2007]. Bien que ces auteurs ne fassent pas mention de la polarité, nous supposons d'après leur forme que les pyramides de GaN sont de polarité Ga (croissance selon  $+c$ ) : les germes de ZnO sur GaN croissent dans la direction  $+c$  également et donnent des nanofils. On pourrait aussi imaginer la combinaison inverse : faire croître des nanofils de GaN sur du ZnO. Cela serait possible en utilisant un substrat de ZnO de la bonne polarité (polarité O pour la croissance de nanofils de GaN de polarité N en MOVPE) avec un masque. Ceci présenterait l'intérêt de faire croître des nanofils sur un substrat semi-conducteur. Les autres substrats semi-conducteurs envisagés pour faire croître des nanofils de GaN sont GaN, mais son coût est très important, ou le silicium, mais la croissance de GaN sur silicium nécessite de déposer une couche fine d'AlN, qui est isolante et de polarité non contrôlée. Il faut tout de même souligner que la croissance MOVPE de GaN sur ZnO n'est pas simple : le précurseur classiquement utilisé pour l'azote étant  $NH_3$ , l'atmosphère de croissance est réductrice ce qui a pour effet d'attaquer ZnO.

### 3.5 Mécanismes d'élimination des dislocations

Nous avons étudié les mécanismes de croissance des nanofils de ZnO et GaN, avec notamment le rôle de la polarité : cela nous a permis de maîtriser la croissance en contrôlant la polarité de l'homo-substrat ou de la couche tampon sur saphir. Lors de la croissance sur saphir, que ce soit avec ou sans couche tampon, des dislocations dues au désaccord de maille (*misfit dislocations* en anglais) se forment à l'interface ZnO / saphir et émergent (dislocations émergentes, *threading dislocations* en anglais). Nous allons dans cette partie nous intéresser à ces défauts qui sont néfastes pour le rendement des LED. En effet, ils nuisent à l'injection électrique en piégeant les porteurs, et à l'efficacité optique car ils sont en général des centres de recombinaison non-radiatifs. Nous commencerons par un état de l'art sur les mécanismes d'élimination des dislocations dans GaN et ZnO lors de la croissance sur saphir, puis nous montrerons la qualité cristalline parfaite des nanofils de ZnO. Ensuite nous verrons comment les dislocations émergentes s'éliminent grâce aux

pyramides au pied des nanofils.

### 3.5.1 État de l'art

Il est communément admis que les nanofils semi-conducteurs peuvent contenir des fautes d'empilement, des macles ou des inversions de domaine (pour le cas de ZnO [DING et WANG, 2009]), mais qu'ils ne contiennent pas de dislocations (sauf cas particulier où la croissance est assistée par une dislocation [MORIN et JIN, 2010]). Deux hypothèses sont souvent avancées : les surfaces libres des nanofils permettraient de relaxer la contrainte sans générer de dislocations, ou alors les dislocations s'élimineraient sur les surfaces libres des nanofils. Mais il y a pas de preuves expérimentales de ces phénomènes.

Il existe par contre une littérature abondante sur l'élimination des dislocations lors de la croissance en hétéro-épitaxie de couches minces, notamment de GaN sur saphir. Une façon d'éliminer les dislocations est de faire croître des couches de plusieurs  $\mu\text{m}$  : ainsi les dislocations peuvent s'éliminer en se regroupant par paires [MENG et MAHAJAN, 2011]. D'autre part, des procédés de croissance latérale à partir de pyramides de GaN crues à travers un masque (Epitaxial Lateral Overgrowth ELO) permettent de diminuer la densité des dislocations émergentes [SAKAI et al., 1997 ; NAM et al., 1997 ; BEAUMONT et al., 2001]. Ces procédés utilisent un masque diélectrique, gravé par lithographie, ce qui demande plusieurs étapes technologiques. D'autres méthodes pour éliminer les dislocations sans utiliser de masque (ce qui simplifie les procédés), en utilisant plusieurs étapes de croissance, ont été proposées pour GaN et AlN [LAHRECHE et al., 1999 ; BENAMARA et al., 2000 ; CONTRERAS et al., 2002 ; BAI et al., 2006]. Dans le cas de GaN et ZnO, le groupe de Cherns a publié des articles qui montrent l'obtention de couches minces sans dislocations par croissance latérale avec des nanofils [CHERNS et al., 2008b ; SUN et al., 2008 ; CHERNS et SUN, 2008].

Nous verrons dans notre cas trois mécanismes d'élimination des dislocations : par courbure de celles-ci entre la couche de ZnO et les pyramides de ZnO (mécanisme proche de [CHERNS et SUN, 2008]), par courbure des dislocations sur les faces des pyramides (comme pour l'ELO de GaN) et plus marginalement par regroupement par paires.

### 3.5.2 Absence de défauts structuraux dans les nanofils

La figure 3.34 montre deux images du même nanofil en condition faisceau faible avec deux vecteurs  $g$  perpendiculaires. Une seule image ne permettrait pas d'être sûr de l'absence de défauts, car certains pourraient avoir leur contraste éteint. Sur ces deux images, seules des franges d'égales épaisseur sont observées. Ces observations répétées sur une vingtaine de nanofils montrent que nos nanofils ne contiennent ni dislocations, ni fautes d'empilement. Les mécanismes attribuant la croissance de nanofils à un défaut présent à l'intérieur du nanofil qui catalyserait la croissance ne sont donc pas valables

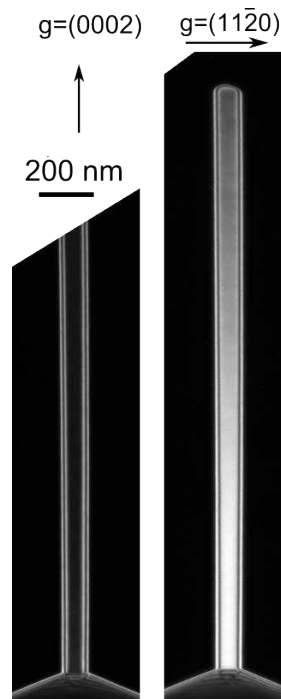


FIGURE 3.34 – Images MET en faisceau faible d'un nanofil de ZnO préparé par coin clivé avec  $g = (0002)$  et  $g = (11\bar{2}0)$  : ni fautes d'empilement ni dislocations ne sont visibles.

ici [CHERNS et al., 2008a ; MORIN et JIN, 2010]. Dans la littérature, il n'y a pas à notre connaissance d'images MET de nanofils de ZnO sans défauts (voir l'état de l'art partie 3.1). Cela peut être dû aux procédés de croissance qui sont à améliorer, mais aussi à la préparation d'échantillons pour la MET qui a toute son importance. En effet, lors de la préparation d'échantillons par enrobage et bombardement ionique, ou par dispersion sur un film de carbone à trou, les nanofils peuvent être déformés, et des franges dues à la courbure du matériau ainsi que des dislocations dues à une déformation plastique peuvent apparaître. Un exemple de franges de courbures est montré dans la figure 2.5 page 47. Nous allons maintenant discuter des mécanismes qui permettent d'obtenir des nanofils en hétéro-épitaxie sans dislocations émergentes.

### 3.5.3 Courbure des dislocations entre les pyramides et la couche

La figure 3.35 montre des images MET en faisceau faible avec  $g = (0002)$  de pyramides de ZnO sur une couche de mouillage non intentionnelle de ZnO, elle-même sur un substrat de saphir. Sur la figure 3.35 (a), on peut voir une pyramide seule (sans nanofil). Des défauts dus à l'amincissement par bombardement ionique sont présents dans la pyramide sous forme de points blancs (ce sont de petites boucles de dislocations). La pyramide a germé très près de l'interface avec le saphir (voire sur le saphir) à l'endroit indiqué par une flèche rouge. D'après ces images, nous pouvons voir que la pyramide a cru à la fois verticalement et latéralement sur la couche de mouillage. La couche de mouillage a cru et son épaisseur sur les bords de la pyramide (indiqués par les flèches blanches) est de 40 à

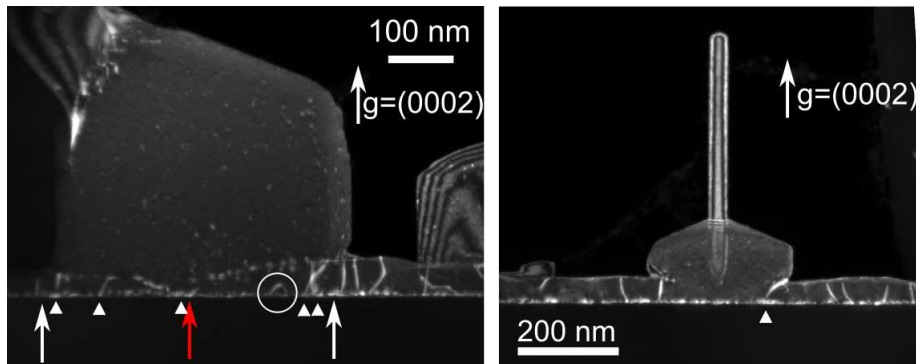


FIGURE 3.35 – Images MET faisceau faible avec  $g = (0002)$  de pyramides de ZnO sur une couche de mouillage non intentionnelle de ZnO sur saphir : (a) pyramide seule et (b) pyramide avec nanofil. Les dislocations de la couche de mouillage indiquées par des triangles blancs se courbent sous les pyramides. La flèche rouge indique l'endroit où la pyramide a germé avec une épaisseur de couche de mouillage (quasi) nulle. A l'endroit des flèches blanches (sur le bord de la pyramide), la hauteur de la couche de mouillage est de 40 à 55 nm. Deux dislocations qui se regroupent sont entourées en blanc.

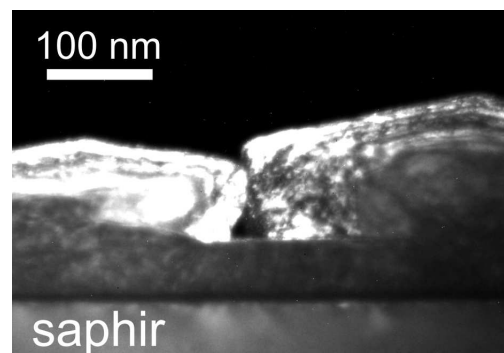


FIGURE 3.36 – Image MET montrant la jonction entre deux pyramides qui croissent latéralement sur la couche de mouillage ZnO, laissant un vide triangulaire.

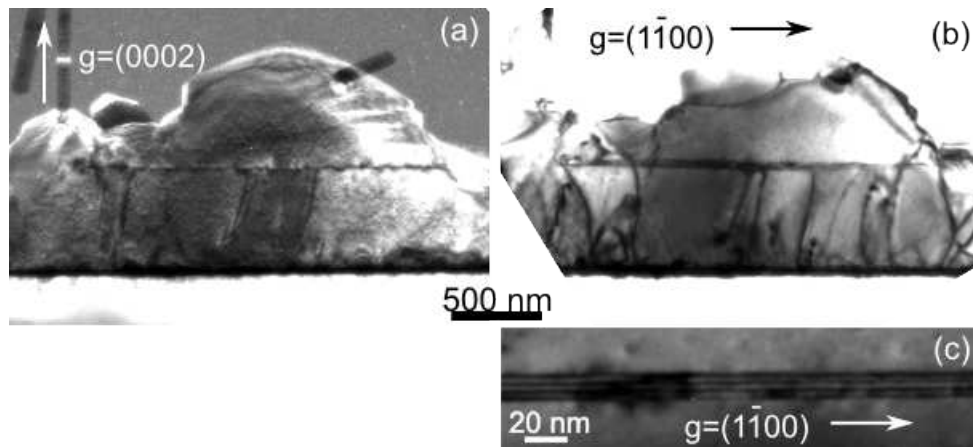


FIGURE 3.37 – Images MET deux ondes de pyramides (et nanofils) de ZnO, sur une couche tampon de ZnO, sur saphir : (a) en champ sombre avec  $g = (0002)$  et (b) en champ clair avec  $g = (1\bar{1}00)$ . (c) Zoom sur le moiré causé par la faute d'empilement en champ clair avec  $g = (1\bar{1}00)$ . Les dislocations émergentes de la couche se courbent à l'interface pyramide/couche.

55 nm. Les dislocations dans la couche de mouillage, indiquées par des triangles blancs, ne se prolongent pas dans la pyramide. Nous faisons l'hypothèse qu'elles se courbent sous la pyramide lors de sa croissance latérale sur la couche de mouillage. Dans le cas d'une pyramide avec un nanofil à l'intérieur, le mécanisme d'élimination des dislocations est le même, comme l'illustre la figure 3.35 (b). Une dislocation indiquée par un triangle blanc est en train de se courber du fait de la croissance latérale de la pyramide. On peut noter que la pyramide ne croît pas avec un front vertical, mais plutôt avec une face inclinée qui va se « poser » sur la couche de mouillage. Lors de la coalescence de deux pyramides, il peut en résulter un petit vide de forme triangulaire de manière similaire à ce qui est observé lors de l'ELO de GaN [BEAUMONT et al., 2001], comme on le voit sur la figure 3.36.

Dans le cas de croissance latérale de pyramides sur une couche de mouillage non intentionnelle et fine, il n'a pas été possible de faire des images en conditions deux ondes avec  $\mathbf{g}$  dans les plans (0001). En effet, l'interface n'est alors plus perpendiculaire au faisceau d'électrons et la couche de mouillage n'est plus visible. Observons maintenant le cas de la croissance de pyramides (et nanofils) sur une couche tampon de ZnO plus épaisse, déposée intentionnellement lors d'une étape de croissance préliminaire (Figure 3.37). La grande majorité des dislocations émergentes de la couche de ZnO sont bloquées à l'interface couche / pyramide. Quelques dislocations sont visibles à la fois pour  $\mathbf{g} = (0002)$  et pour  $\mathbf{g} = (1\bar{1}00)$ , et la plupart ne sont visibles que pour  $\mathbf{g} = (1\bar{1}00)$ . Il y a donc quelques dislocations avec  $\mathbf{b} = \mathbf{a} + \mathbf{c}$ , et la plupart avec  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$ . Un moiré est visible sur les images  $\mathbf{g} = (1\bar{1}00)$ , ce qui indique la présence d'une faute d'empilement avec un vecteur de déplacement selon  $\mathbf{p}$ . Nous proposons deux hypothèses pour expliquer la formation de cette faute d'empilement. Elle peut être due à un défaut lors de la reprise de croissance. Ensuite, quand la pyramide croît latéralement, la faute d'empilement se

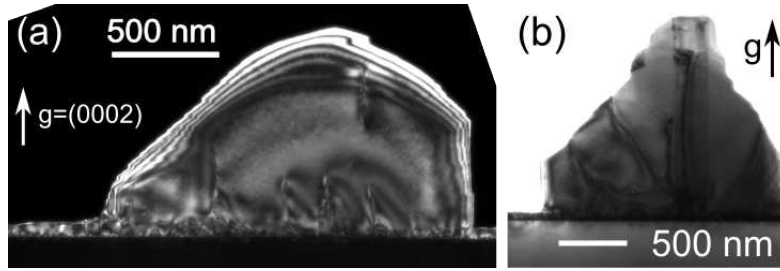


FIGURE 3.38 – Images MET deux ondes de pyramides de ZnO sur couche de mouillage non intentionnelle de ZnO sur saphir : (a) pyramide seule avec  $g = [0002]$  en champ sombre et (b) pyramide avec un nanofil à l'intérieur avec  $g = [0002]$  en champ clair. Le nanofil a été arraché par la colle lors de la préparation de l'échantillon (voir partie 2.1). Quelques dislocations de la couche de mouillage se prolongent dans les pyramides.

propage et les dislocations se courbent à l'interface couche / pyramide, c'est-à-dire sur la faute d'empilement. Autre possibilité, lorsque les dislocations avec le vecteur de Burgers  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$  se courbent dans les plans (0001), elles se dissocient en deux dislocations partielles avec  $\mathbf{b} = \mathbf{p}_1$  et  $\mathbf{b} = \mathbf{p}_2$ , avec une faute d'empilement entre les deux. D'ailleurs, une telle faute d'empilement est parfois visible entre les pyramides et la couche de mouillage non intentionnelle. Un tel exemple est montré sur la figure 3.7 page 73.

### 3.5.4 Courbure des dislocations sur les surfaces libres des pyramides

Le mécanisme d'élimination des dislocations par courbure des dislocations à l'interface pyramide / couche lors de la croissance latérale des pyramides n'est pas systématique. La figure 3.38 montre des pyramides qui contiennent quelques dislocations, pour le cas d'une pyramide seule (figure 3.38 (a)) et d'une pyramide qui contient un nanofil (figure 3.38 (b)) pour un échantillon avec une couche de mouillage non intentionnelle. Certaines dislocations ont été confinées à l'interface alors que d'autres ont traversé dans les pyramides, pour s'éliminer finalement à la surface des pyramides. Sur la figure 3.38 (a), les dislocations qui semblent verticales ne s'arrêtent pas à l'intérieur de la pyramide, mais s'éliminent à la surface : il ne faut pas oublier que nous observons une projection d'un volume du matériau. Dans le cas où les dislocations sont présentes dans les pyramides, elles s'éliminent sur ses surfaces pour diminuer leur longueur et ainsi diminuer l'énergie associée à la dislocation. Il n'est pas favorable pour une dislocation de se poursuivre dans un nanofil (figure 3.38 (b)). Cela est confirmé par l'absence de dislocations dans les nanofils, comme nous l'avons vu sur la figure 3.34 page 103. C'est une observation expérimentale intéressante : en effet, la littérature fait souvent mention de nanofils sans dislocations (par exemple [DING et al., 2004]), sans vraiment observer leur élimination.

Le cas de pyramides et nanofils en croissance sur une couche tampon de ZnO est présenté sur la figure 3.39. La grande majorité des dislocations émergentes dans la couche de ZnO ne sont visibles que pour  $\mathbf{g} = (1\bar{1}00)$  et pas pour  $\mathbf{g} = (0002)$ . Leur vecteur de Burgers est donc  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$ . Ces dislocations se prolongent jusqu'aux surfaces libres de la



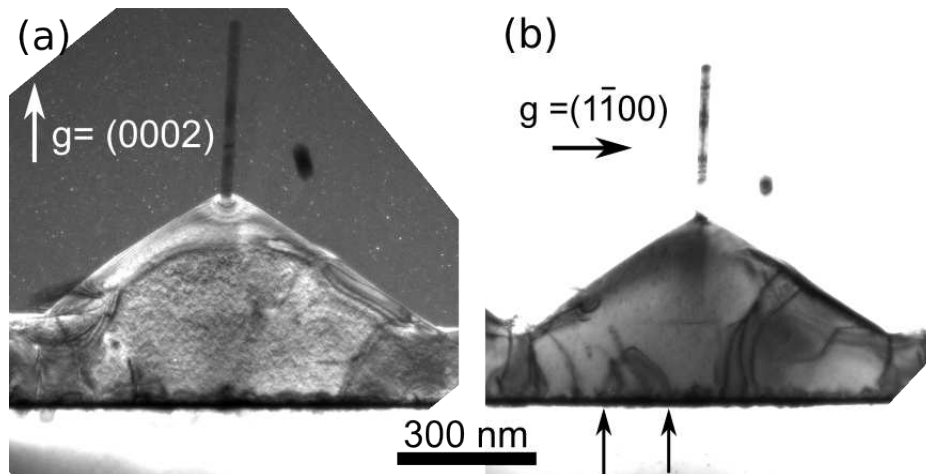


FIGURE 3.39 – Images MET deux ondes de pyramides (et nanofils) de ZnO, sur couche de ZnO intentionnelle, sur saphir : (a) en champ sombre avec  $g = (0002)$  et (b) en champ clair avec  $g = (1\bar{1}00)$ . Des dislocations de la couche se prolongent dans la pyramide et s'éliminent sur ses surfaces libres. Deux dislocations qui se regroupent sont indiquées par des flèches noires.

pyramide, comme dans le cas de la figure 3.38.

### 3.5.5 Annihilation des dislocations par paires

Un troisième mécanisme d'élimination des dislocations a été observé marginalement. Il consiste en l'annihilation de dislocations par paire. Nous pouvons l'observer dans les couches de ZnO (intentionnelle ou non) sur lesquelles ont cru des pyramides et nanofils de ZnO (figures 3.35 (a) et 3.39 (b)). Ce dernier exemple d'élimination des dislocations nous est apparu encore plus clairement sur un échantillon un peu différent. L'échantillon a été élaboré de la manière suivante. D'abord, une couche de ZnO de 2,3  $\mu\text{m}$  a été déposée sur saphir par MOVPE (cf. thèse d'Alexandre Ribeaud pour les détails de la croissance [RIBEAUD, 2011]). Ensuite plusieurs mm de ZnO sont déposés par CVT, dans le but d'obtenir des substrats de ZnO de 2 pouces de diamètre, ce qui n'est pas possible directement avec les substrats de ZnO commerciaux qui sont limités en taille. Une image MET de l'empilement saphir / ZnO MOVPE / ZnO CVT est présentée sur la figure 3.40. Seule une image avec  $g = (0002)$  est montrée à cause d'artéfacts sur les images avec  $g = [11\bar{2}0]$  dus à la préparation par polissage en biseau : de très nombreuses dislocations  $b = a$  dues à la déformation plastique lors du polissage sont visibles. Sur l'image, nous pouvons voir les dislocations émergentes verticales, mais seulement celles qui ont une composante vis car  $g = (0002)$ . Sur douze dislocations, six se regroupent par paires. Les dislocations qui ne sont pas appariées sont courbées à l'horizontale puis repartent vers le haut. Il a été rapporté par plusieurs auteurs dans le cas de GaN que deux dislocations de vecteur Burgers opposés peuvent s'annihiler par paire [BAI et al., 2006 ; CONTRERAS et al., 2002]. Les différents cas de figure possibles sont détaillés dans une publication



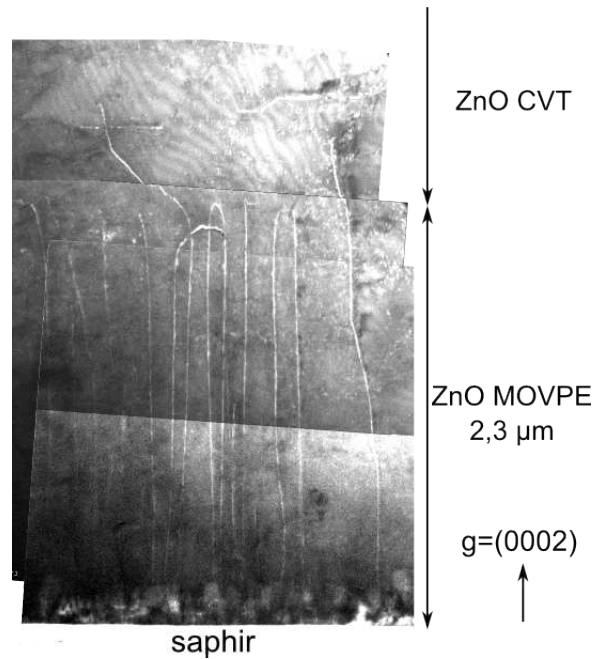


FIGURE 3.40 – Image MET faisceau faible avec  $g = (0002)$  d'un substrat de ZnO de plusieurs mm d'épaisseur élaboré par CVT sur une couche de ZnO de  $2,3 \mu\text{m}$  déposée par MOVPE sur saphir. De nombreuses dislocations émergentes se regroupent par paires.

[MENG et MAHAJAN, 2011].

### 3.5.6 Synthèse

Nous avons observé trois façons d'éliminer les dislocations dans ZnO, qui sont résumées sur la figure 3.41 : par courbure sous les pyramides (figure 3.41 (a)), par courbure vers les faces des pyramides (figure 3.41 (b)) et par regroupement par paires (figure 3.41 (c)). Nous allons voir quels mécanismes ont déjà été décrits pour GaN, et dans quelles circonstances. Lors de la croissance de couches épaisses de GaN, le mécanisme par appariement est observé et décrit en détail [MENG et MAHAJAN, 2011]. Les autres cas sont schématisés sur la figure 3.42. Dans le cas de l'ELO avec masque, la courbure des dislocations vers les faces des pyramides est observée (figure 3.42 (a)) [SAKAI et al., 1997 ; NAM et al., 1997 ; VENNEGUES et al., 2000b ; BEAUMONT et al., 2001]. Pour l'ELO sans masque, l'idée sous-jacente est de changer de mode de croissance pour courber les dislocations [LAHRECHE et al., 1999 ; BENAMARA et al., 2000 ; CONTRERAS et al., 2002 ; BAI et al., 2006]. Sur la figure 3.42 (b), les dislocations peuvent se courber et repartir vers le haut, ou alors se courber et se regrouper par paires. La publication de Lahrèche *et al.* concerne un cas proche du nôtre car des pyramides de GaN sont obtenues sur une couche GaN. Ce changement de mode de croissance se fait par dopage au silicium. Ensuite, une couche mince avec moins de défauts que la sous-couche est obtenue par coalescence des pyramides. Dans notre cas, la croissance des pyramides résulte directement des conditions de croissance. Une autre technologie, nommée *pendeo epitaxy*, consiste à graver

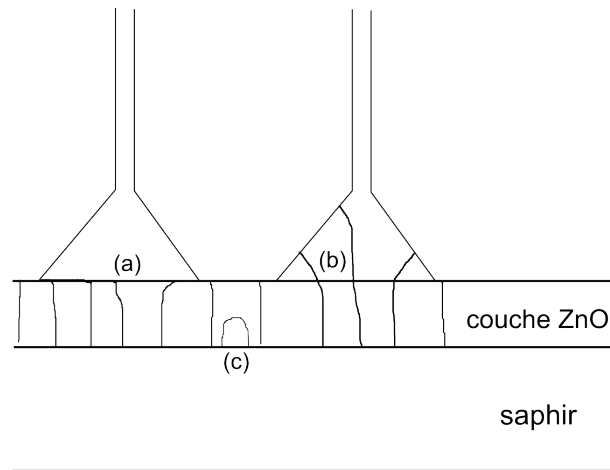


FIGURE 3.41 – Schéma des trois façons d'éliminer les dislocations dans les nanofils de ZnO. (a) Par courbure sous les pyramides, (b) par courbure sur les faces des pyramides, (c) par appariement.

une couche de GaN en petits plots, et à faire ensuite la croissance depuis les côtés des plots qui n'ont pas de dislocations (3.42 (c)) [BEAUMONT et al., 2001]. La dernière méthode est un peu similaire. Elle consiste à utiliser des nanofils de GaN sans dislocations élaborés préalablement, comme substrat pour faire une couche mince. Des dislocations peuvent être alors se former mais seulement lors la coalescence de certains germes (3.42 (d)) [CHERNS et al., 2008b].

Concernant ZnO, il est intéressant de comparer nos résultats de croissance latérale spontanée avec ceux de Cherns *et al.* qui utilisent un procédé en deux étapes [SUN et al., 2008 ; CHERNS et SUN, 2008]. Dans une première étape de croissance, des nanofils et une couche de ZnO sont déposés sur saphir (0001). La couche contient de nombreuses dislocations, alors que les nanofils n'en contiennent pas. Dans une deuxième étape, ces nanofils coalescent en croissant latéralement sur la sous-couche de ZnO pour former finalement une seule couche de ZnO. Les dislocations de la sous-couche n'émergent pas dans la couche supérieure. L'élimination des dislocations se fait donc par courbure sous les nanofils en croissance latérale, de manière analogue au cas présenté sur la figure 3.41 (a) où les dislocations se courbent sous les pyramides en croissance latérale. Par contre, les auteurs expliquent que la formation d'un joint incohérent entre la sous-couche avec dislocations et la couche de nanofils coalescés sans dislocations serait dû à la répulsion entre des surfaces de polarité Zn (la couche de nanofils coalescés) et de polarité O (la sous-couche). Pourtant, dans notre cas les pyramides et la sous-couche ont la même polarité, comme nous l'avons vu dans la partie 3.3.2.1. Le mécanisme d'élimination des dislocations par courbure de celles-ci n'est donc pas dû à une inversion de polarité entre les pyramides et la couche, mais simplement à la croissance latérale des pyramides sur la couche, toutes deux de même polarité. Un autre groupe a utilisé également une croissance en deux étapes, d'abord de nanofils, puis d'une couche coalescée au sommet de ces nanofils, pour pouvoir contacter les nanofils. Quelques images MET sont présentées mais

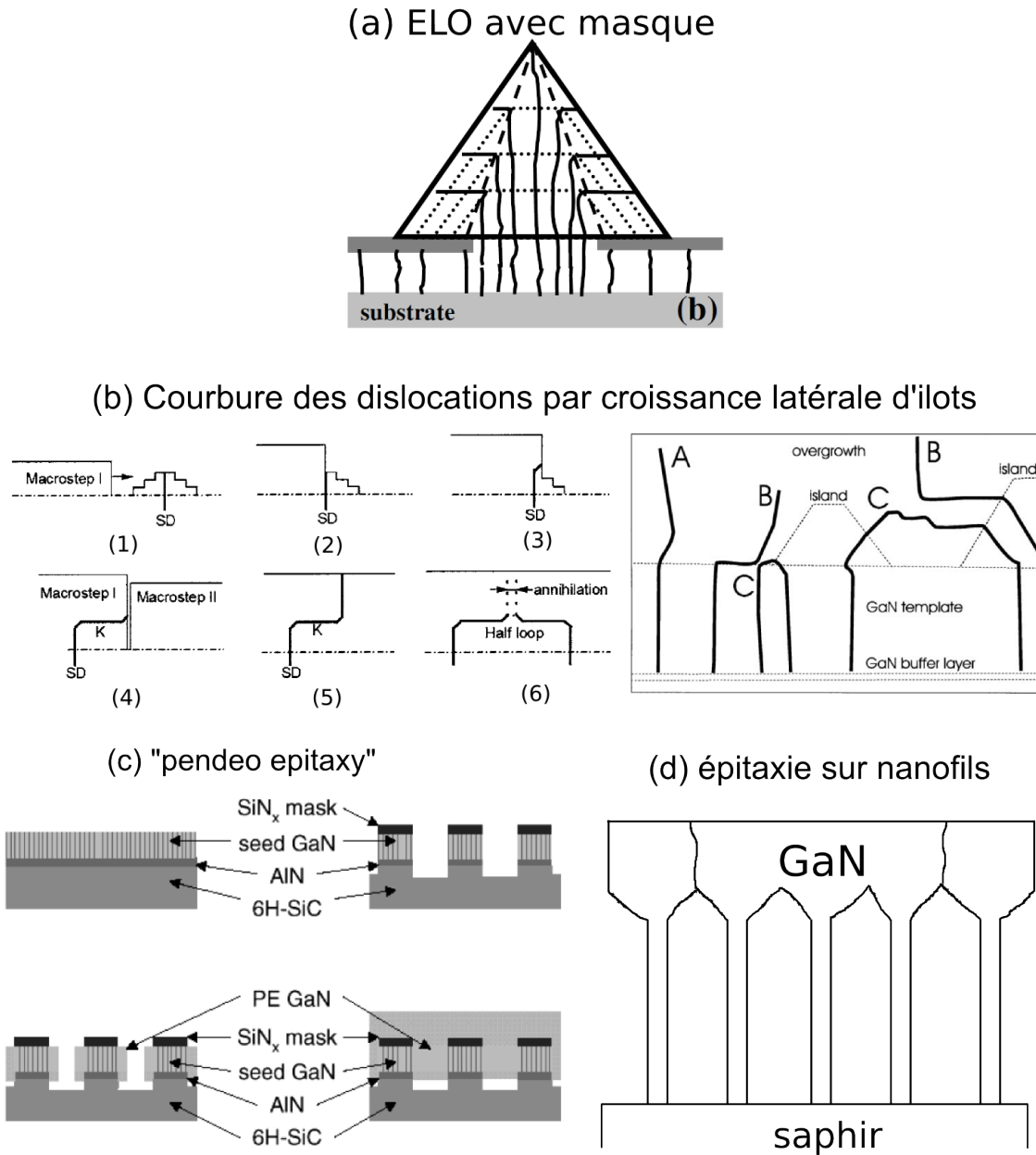


FIGURE 3.42 – Différentes technologies et mécanismes pour éliminer les dislocations dans GaN. (a) ELO avec un masque [BEAUMONT et al., 2001], (b) courbure des dislocations par passage d'une croissance de 2 dimensions à 3 dimensions [BAI et al., 2006; LAHRECHE et al., 1999], (c) par « pendeo epitaxy » [BEAUMONT et al., 2001], (d) par croissance de couches minces sur des nanofils [CHERNS et al., 2008b].

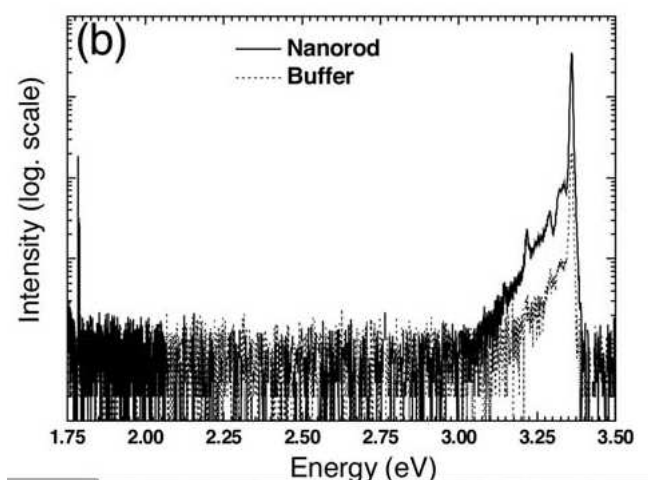


FIGURE 3.43 – Comparaison d'un spectre CL à 4K obtenu en focalisant le faisceau sur un nanofil (trait plein) ou sur les pyramides sous-jacentes (trait en pointillés). Figure tirée de [ROBIN et al., 2007].

des défauts sont présents à la fois dans les nanofils et la couche [KIM et al., 2009b ; PARK et al., 2007b].

Une application potentielle à ces observations est la croissance de substrat de ZnO de grandes dimensions. Au LETI, des couches minces de ZnO crue par MOVPE sur des substrats de saphir de deux pouces ont servi de substrat à la croissance d'un cristal de ZnO de plusieurs mm d'épaisseur [SANTAILLER et al., 2010]. On pourrait aussi envisager de faire la croissance CVT directement sur des nanofils de ZnO : on aurait une croissance comme celle décrite par Cherns pour les nanofils de GaN, analogue à la *pendeo epitaxy*. On pourrait ainsi espérer obtenir des substrats de ZnO de grandes dimensions (la limite étant la taille du substrat saphir) avec une bonne qualité cristalline.

## 3.6 Propriétés optiques des nanofils

Nous allons maintenant examiner les propriétés optiques des nanofils, et nous les commenterons en lien avec leurs propriétés structurales. Un spectre de cathodo-luminescence (CL) caractéristique de nos nanofils de ZnO, tiré de la publication d'Ivan-Christophe Robin [ROBIN et al., 2007], est donné dans la figure 3.43. Cet échantillon a été obtenu par croissance directe de ZnO sur saphir. On peut voir que les propriétés optiques des nanofils sont très bonnes : l'émission dans le bord de bande (dans le proche UV) est très intense, et il n'y a pas de luminescence parasite dans la bande de défauts profonds, c'est-à-dire dans le visible. L'émission dans le visible de ZnO est le sujet de nombreuses controverses [MAROTEL, 2011]. Un auteur dénombre 11 bandes entre 1,5 et 3 eV dans différents échantillons de ZnO [RESHCHIKOV et al., 2007]. L'émission visible peut être due aux défauts ponctuels extrinsèques (les impuretés) ou intrinsèques, tels que les lacunes de zinc et d'oxygène. Si les publications à ce sujet sont parfois contradictoires, des preuves

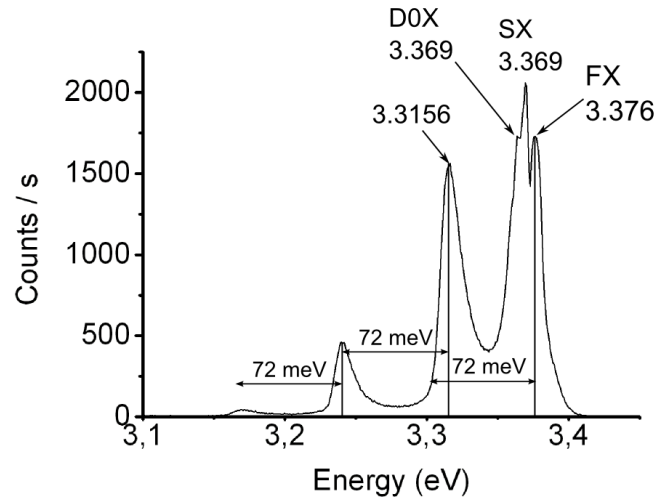


FIGURE 3.44 – Spectre du bord de bande d'un nanofil de ZnO obtenu par CL à 10 K, réalisé par Fabrice Donatini.

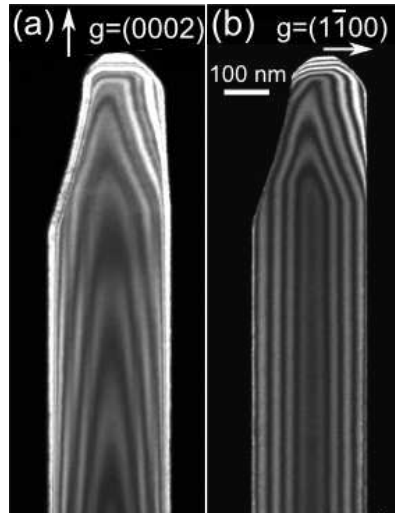


FIGURE 3.45 – Image MET faisceau faible du nanofil dont le spectre est présenté dans la figure 3.44 avec (a)  $g = [0002]$  et (b)  $g = [1\bar{1}00]$ .

solides récentes ont été apportées pour attribuer à des groupes de lacunes de zinc la luminescence à 1,6 eV, et à des lacunes de zinc seules celle à 1,9-2,1 eV [DONG et al., 2010]. Il semblerait que les lacunes d'oxygène luminescent à 2,3 eV [DONG et al., 2010]. Nos nanofils sont donc un matériau de bonne qualité, sans défauts ponctuels de type lacune, ni impuretés qui luminescent dans le visible.

Sur la figure 3.43, les spectres de CL obtenus sur les nanofils ou sur la sous-couche de pyramides coalescées montrent que la luminescence UV est quatre fois plus importante dans les fils que dans la sous-couche. Ceci vient de l'absence totale de défauts structuraux dans les nanofils, alors que les pyramides peuvent contenir des dislocations.

La figure 3.44 montre le spectre CL du bord de bande pris sur une zone rectangulaire comprenant les 500 nm supérieurs du nanofil de la figure 3.45. Le même nanofil a été étudié par CL et MET pour pouvoir faire le lien entre les observations sans ambiguïté.

Les pics entre 3,36 eV et 3,377 eV sont les pics excitoniques. L'article de Meyer *et al.* récapitule les énergies de ces pics [MEYER et al., 2004]. Dans notre cas, nous notons la présence de pics à 3,363, 3,369 et 3,376 eV. Ces pics peuvent être respectivement attribués à un exciton lié à un donneur neutre ( $D^0X$ , le donneur étant possiblement H en tant qu'impureté provenant des gaz utilisés en croissance ou Al provenant du substrat saphir), à des excitons de surface (SX), et à des excitons libres (FX). L'article de Meyer traite du ZnO massif et les excitons de surface ne sont pas abordés. Ils sont par contre fréquemment observés dans les nanofils de ZnO [BISWAS et al., 2011 ; HE et al., 2011a ; JUNG et al., 2008 ; LIN et al., 2008 ; RICHTERS et al., 2008 ; WISCHMEIER et al., 2008 ; WISCHMEIER et al., 2006 ; YANG et al., 2007], les publications de Wischmeier *et al.* et Biswas *et al.* étant les plus approfondies à ce sujet. On remarque dans notre cas la présence à la fois de la raie SX et de la raie FX. Nous attribuons cela au diamètre relativement grand des nanofils (300 nm) : les excitons ne se recombinent pas seulement en surface mais aussi dans le matériau d'où la présence de la raie FX. Cette interprétation est cohérente avec ce que l'on sait de la longueur de diffusion de l'exciton qui est de l'ordre de la centaine de nanomètres [YOO et al., 2008].

Un aspect remarquable de ce spectre est la présence de la raie à 3,31 eV, dont l'origine est très controversée dans la littérature. Cette raie a des répliques phonons longitudinales (répliques 1LO) espacées de 72 meV. La raie à 3,31 eV fut d'abord attribuée au dopage  $p$  par des atomes N [LOOK et al., 2002] puis As [LOOK et al., 2004]. Cette hypothèse a été réfutée par Schirra *et al.*, au motif notamment qu'elle était observée dans des échantillons très divers, dopés avec des espèces différentes qui ne devraient pas avoir la même signature [SCHIRRA et al., 2008]. Schirra *et al.* ont attribué cette raie à une recombinaison d'un électron de la bande de conduction sur un accepteur neutre ( $eA^0$ ), cette recombinaison étant localisée sur des fautes d'empilement. Cette publication fait maintenant référence dans la communauté scientifique. Cependant dans notre cas, nous ne sommes ni dans le cas du dopage  $p$ , ni en présence de fautes d'empilement, comme on peut le voir sur les images MET de la figure 3.45. Le rôle de lacunes de zinc, dues à des conditions de croissance riche oxygène a été proposé [TRAVLOS et al., 2009]. Cependant, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les lacunes de zinc causent une émission dans la bande de défauts profonds à 2 eV, ce qui invalide cette hypothèse [DONG et al., 2010]. Une autre hypothèse qui a été avancée est que la raie à 3,31 eV pourrait être la réplique phonon de la raie FX à 3,37 eV environ [TAINOFF et al., 2010]. Mais dans notre cas, il n'y a pas 72 meV entre la raie FX et la raie à 3,31, comme on peut le voir sur la figure 3.44. Bien qu'un auteur propose qu'une réplique phonon d'un pic excitonique dans un matériau ionique tel que ZnO pourrait ne pas être située simplement à l'énergie du pic excitonique moins l'énergie du phonon (72 meV) [LIANG et YOFFE, 1968], il semble que nous pouvons écarter cette hypothèse, et d'autres auteurs abondent dans notre sens [SCHIRRA et al., 2007]. Enfin, des effets de surface dans les nano-objets ont été évoqués. Deux auteurs attribuent l'émission à 3,31 eV dans des nanostructures à un exciton

lié à la surface, différent de l'exciton SX évoqué plus haut [FALLERT et al., 2007 ; AL-SULEIMAN et al., 2009]. C'est l'hypothèse la plus probable dans notre cas. Mais signalons que d'autres auteurs ont écarté cet effet en observant la raie à 3,31 eV même après passivation des surfaces des nano-objets [TAINOFF et al., 2010 ; HE et al., 2011b]. Il est donc difficile de trancher. Néanmoins nous pensons que la raie à 3,31 eV peut avoir plusieurs origines. L'une d'elle serait liée à des accepteurs localisés sur des fautes d'empilement, comme le propose Schirra *et al.* L'autre serait due à des excitons localisés en surface, effet d'autant plus visible dans les nanostructures. Une étude par PL en température comme Al-Suleiman *et al.* pourrait permettre de confirmer le type excitonique de la recombinaison et une passivation des surfaces par ZnMgO (par exemple) pourrait permettre d'infirmer ou confirmer le rôle des surfaces. D'autre part, nous pouvons conclure avec certitude que les fautes d'empilement ne sont pas la seule cause de la présence d'une raie à 3,31 eV. Il faut donc rester prudent et ne pas associer automatiquement la présence de cette raie avec la présence de fautes d'empilement, comme dans beaucoup d'articles citant Schirra *et al.*

## Conclusion

Nous avons observé la morphologie des nanostructures de ZnO sur saphir, sur couche tampon de ZnO de polarité O et sur substrat ZnO de polarité O. Sur saphir, une couche de mouillage de polarité O se forme, en même temps que des pyramides et des nanofils croissent. Sur substrat de ZnO de polarité O, nanofils et pyramides croissent également. Les nanofils poussent verticalement sur saphir (0001) et ZnO (0001), et ont six facettes non polaires de type *m*. Les mesures de polarité par CBED ont mis en évidence que les nanofils étaient tous de polarité Zn, alors que les pyramides sont toutes de polarité O. Lors de la croissance sur substrat ZnO ou couche tampon de polarité O, les domaines de polarité Zn se trouvent au sommet des pyramides quel que soit le temps de croissance, alors que celles-ci ont augmenté de taille : le joint d'inversion de domaine se déplace donc au fur et à mesure de la croissance. Sur saphir, les mêmes inversions de domaine sont observées dans environ la moitié des cas, mais nous observons aussi des domaines de polarité Zn qui prennent naissance à l'interface avec le saphir. En partant de ces observations, nous avons montré la possibilité de faire de la croissance sélective de nanofils de ZnO en utilisant un substrat de polarité Zn avec un masque de SiN réalisé par lithographie. Nous avons ensuite discuté les mécanismes de germination possible pour les nanofils, en distinguant trois cas : le cas évident de croissance sélective sur ZnO de la bonne polarité, le cas de la germination près de l'interface avec le saphir, et le cas de la germination sur ZnO de polarité O. Dans le deuxième cas, la germination serait due au caractère non polaire du saphir et aux marches atomiques. Dans le troisième cas, elle pourrait être due à la présence d'impuretés d'aluminium provenant du substrat, ou à des effets de champ électrique interne inversé dans les nanostructures.



Nous avons comparé le rôle de la polarité dans la croissance avec le cas des nanofils de GaN sur saphir. Ceux-ci ont également une direction de croissance privilégiée mais selon  $-c$ , contrairement à ZnO. Les nanostructures de GaN contiennent aussi des inversions de domaine, mais celles-ci sont verticales et les domaines prennent naissance soit sur le saphir nitruré soit sur le masque de SiN. Il est aussi possible de choisir la polarité de l'homo-substrat de GaN pour avoir, au choix, des nanostructures qui poussent sous forme de nanofils ou sous forme de pyramides.

Lorsque la croissance de nanofils de ZnO se fait sur saphir, des dislocations de désaccord de maille et émergentes sont présentes dans la couche de mouillage non intentionnelle ou dans la couche tampon. Or les nanofils de ZnO étudiés ici ne contiennent ni dislocations, ni fautes d'empilement. Lors de la croissance des pyramides qui sont sous les nanofils, nous avons observé la courbure des dislocations : celles-ci se courbent à l'interface pyramide / sous-couche de ZnO, ou alors elles rejoignent les surfaces libres des pyramides. Les dislocations émergentes peuvent également s'éliminer en se regroupant par paires dans la sous-couche. Ces mécanismes permettent d'obtenir des nanofils sans dislocations, et également d'envisager la fabrication de cristaux de ZnO de la dimension du saphir et de plusieurs mm d'épaisseur grâce à des supports à base de nanofils.

Les propriétés optiques des nanofils sont également très bonnes : l'absence de défauts cristallins et l'émission excitonique efficace dans ZnO entraînent une émission UV intense, comparativement à une émission plus faible dans la sous-couche et les pyramides. Il est noté la présence de la raie controversée à 3,31 eV, généralement attribuée à la présence de fautes d'empilement, ce qui est écarté dans notre cas au profit d'une recombinaison excitonique en surface. Enfin, l'absence d'émission visible dans les spectres de PL et de CL montre qu'il n'y a pas de défauts profonds attribués aux impuretés ou aux défauts intrinsèques dans les nanofils.

Nous disposons donc de nanofils de grande qualité optique et structurale, avec des faces non polaires. Ils serviront de "substrat" pour la croissance d'hétéro-structures à puits quantiques cœur-coquille, comme nous le verrons dans le chapitre 4.

## Résumé

- Sur saphir, des nanofils de ZnO avec à leur pied des pyramides de ZnO croissent en même temps qu'une couche de mouillage. Les nanofils sont de polarité Zn, alors que les pyramides et la couche de mouillage sont de polarité O. La germination se fait soit sur des pyramides de polarité O, soit sur le saphir.
- Sur ZnO de polarité O, la même morphologie de pyramides et nanofils est obtenue. La germination des nanofils se fait uniquement sur des pyramides de ZnO de polarité O. Le joint d'inversion de domaine se déplace dans 90% des cas au fur et à mesure de la croissance pour rester au sommet de la pyramide.



- Sur ZnO de polarité Zn avec un masque élaboré par lithographie, une croissance sélective de nanofils de ZnO est obtenue.
- La forme des nanostructures de GaN (nanofils de polarité N et pyramides de polarité Ga) peut également être choisie grâce à la polarité du substrat. Il n'y a pas d'inversion de polarité spontanée comme pour ZnO.
- Des nanofils sans défauts structuraux sont obtenus et les mécanismes d'élimination des dislocations dans les pyramides ont été mis en évidence : par courbure des dislocations sous les pyramides, par courbure des dislocations sur les surfaces libres des pyramides et par appariement.
- Des nanofils sans luminescence parasite dans le visible et avec une émission UV intense sont obtenus. La raie à 3,31 eV usuellement attribuée à la présence de fautes d'empilement est mise en évidence : le rôle d'excitons de surface serait une autre cause de l'émission à 3,31 eV.

# Chapitre 4

## Hétéro-structures sur nanofils

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>État de l'art : nanofils ZnO à puits quantiques</b>	<b>119</b>
<b>4.2</b>	<b>Détails expérimentaux</b>	<b>119</b>
<b>4.3</b>	<b>Morphologie des structures cœur-coquille</b>	<b>121</b>
<b>4.4</b>	<b>Corrélation rendement / défauts selon la composition</b>	<b>123</b>
<b>4.5</b>	<b>Relaxation des contraintes</b>	<b>126</b>
4.5.1	Cas des hétéro-structures en couches minces	126
4.5.2	Cas des hétéro-structures à nanofils	130
4.5.3	Nanofil à multi-puits cœur-coquille ZnO/ZnMgO	135
4.5.4	Discussion et perspectives	140

---

## Introduction

Nous avons vu au chapitre 3 que la croissance maîtrisée de nanofils offrait d'excellents « substrats » (en terme de qualité optique et structurale) pour une croissance ultérieure d'hétéro-structures à puits quantiques. Dans le chapitre 4, nous nous intéressons à de telles hétéro-structures de type cœur-coquille. Des empilements comprenant quatre barrières de ZnMgO et trois puits de ZnO ont été déposés sur des nanofils de ZnO. Ce type de structure offre plusieurs avantages.

- Les nanofils ne comportent pas de défauts cristallins et le désaccord de maille entre ZnO et ZnMgO est limité par rapport aux croissances sur des hétéro-substrats comme le saphir. Ainsi, on attend peu de défauts non radiatifs tels que les dislocations, et donc une bonne efficacité optique des puits quantiques. L'intérêt de l'homo-épitaxie a été démontré sur des puits quantiques de ZnO en couches minces élaborés sur ZnO et sur saphir [CHAUVEAU et al., 2010].
- L'effet Stark confiné quantique est évité sur les faces latérales des nanofils car elles sont non polaires, ce qui permet d'avoir une meilleure efficacité (partie 1.4.2). Sur substrats de ZnO non polaires, des puits quantiques ont été réalisés par MBE sur plans *a* [CHAUVEAU et al., 2010] et sur plans *m* [BÉAUR et al., 2011]. Le rendement quantique interne (IQE, *internal quantum efficiency*) mesuré par PL est limité à 10% sur plans *a* contre 100% sur plans *m*. Les faces latérales des nanofils étant de type *m*, de très bons rendements quantiques internes peuvent être envisagés.
- Les effets de *droop* dans les LED (chute du rendement à forte densité de courant) seraient plus faibles dans les structures à nanofils. En effet, pour un même courant d'injection, les puits quantiques sur nanofils sont traversés par une densité de courant plus faible que les puits quantiques en couches minces, du fait de la surface spécifique des puits sur nanofils.

Après un état de l'art et la présentation des conditions expérimentales, nous caractériserons par PL la composition en magnésium des échantillons élaborés. Puis nous observerons la morphologie des nanofils à puits quantiques cœur-coquille : nous identifierons sur les images STEM les puits radiaux et axiaux, et leur contribution respective sur les spectres de CL. Nous verrons sur les images MET qu'une relaxation plastique de l'alliage de ZnMgO se produit seulement à forte composition en magnésium. Nous ferons alors la corrélation entre le rendement quantique interne mesuré par PL et la présence ou non de défauts structuraux. Enfin, nous étudierons la relaxation des contraintes dans ces structures cœur-coquille. Les croissances ainsi que les études optiques ont été effectuées par Robin Thierry dans le cadre de sa thèse au LETI, et l'étude de corrélation entre les propriétés optiques et structurales s'est faite en commun.

## 4.1 État de l'art : nanofils ZnO à puits quantiques

Les premiers puits quantiques cœur-coquille sur des nanofils de ZnO ont été élaborés par MOVPE par le groupe de G.C. Yi [JANG et al., 2006 ; BAE et al., 2006]. De tels puits ont également été fabriqués par ablation laser [CAO et al., 2009 ; LANGE et al., 2011]. Cependant, l'efficacité de ces structures à la température ambiante n'a pas été mesurée. D'autre part, les puits quantiques démontrés par MOVPE le sont sur des nanofils orientés aléatoirement, ce qui rend difficile leur intégration dans un dispositif. Les nanofils élaborés par ablation laser sont eux bien verticaux, par contre leur densité est nécessairement très faible pour pouvoir faire une croissance radiale. Nos croissances par MOVPE permettent d'avoir à la fois une densité de nanofils importante et des nanofils verticaux, ce qui autorise l'intégration dans des dispositifs tel que les LED [LATU-ROMAIN et al., 2008]. Enfin, il n'y a pas dans ces publications d'étude couplée MET/PL, qui permet de corréler le rendement quantique interne à la présence ou non de défauts structuraux non radiatifs.

## 4.2 Détails expérimentaux

Dans une première étape, les nanofils de ZnO sont élaborés avec les conditions décrites dans la partie 3.2, notamment une température de croissance de 850°C et un rapport molaire  $n_{\text{N}_2\text{O}}/n_{\text{DeZn}}$  de 500. Dans une deuxième étape, les hétérostructures ZnMgO / ZnO sont déposées sur ces nanofils à une température plus faible de 500°C pour éviter l'interdiffusion de Mg et Zn [OHTOMO et al., 1999], et avec un rapport  $n_{\text{N}_2\text{O}}/n_{\text{DeZn}}$  plus important pour favoriser la croissance radiale par rapport à la croissance axiale. O<sub>2</sub> a été utilisé comme précurseur pour la croissance à 500°C, car N<sub>2</sub>O se décompose à partir de 575°C. Les barrières de ZnMgO sont effectuées en introduisant (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg, en tant que précurseur du magnésium. Nous avons ainsi fabriqué une hétéro-structure comprenant quatre barrières de ZnMgO et trois puits quantiques de ZnO, en croissance sur le cœur de ZnO. Pour étudier l'effet de la composition de ZnMgO sur les propriétés optiques et structurales, deux échantillons avec une telle hétéro-structure ont été élaborés avec des rapports molaires  $R=n_{\text{MeCp}_2\text{Mg}}/n_{\text{DeZn}}$  de 1 et 2. Ces échantillons sont nommés respectivement P1 et P2. Pour P1, les temps de croissance du cœur de ZnO, des barrières de ZnMgO et des puits de ZnO sont respectivement de 1500 s, 200 s et 50 s. Pour P2, les temps de croissance sont de 1500 s, 200 s et 75 s.

Les nanofils ont été dispersés sur un substrat de silicium conducteur pour étudier leurs propriétés optiques sans contribution des pyramides sous-jacentes. Des expériences de CL ont été faites sur un nanofil pour étudier la répartition spatiale des différentes composantes du spectre. Ces mesures ont été réalisées à 5 K, avec des électrons accélérés à 15 kV et une taille de faisceau de 50 nm. Enfin, les mesures de PL ont été effectuées de 10 à 300 K

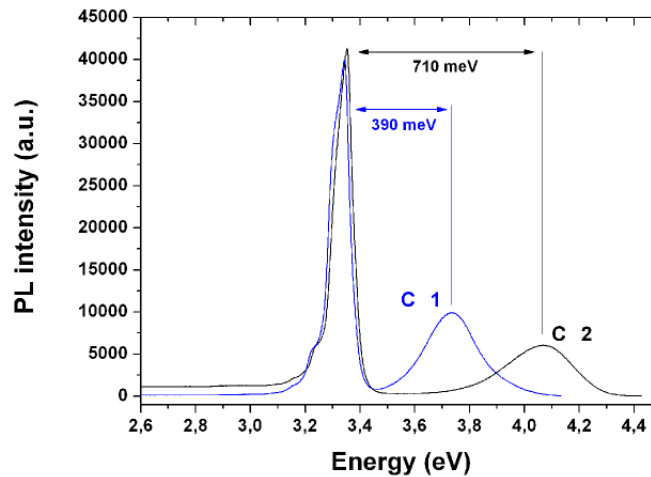


FIGURE 4.1 – Spectres PL à la température ambiante des échantillons C1 et C2 (coquille de ZnMgO sur cœur de ZnO avec  $R=1$  et  $R=2$ ). Tiré de [THIERRY, 2011] (thèse).

avec une puissance d'excitation de  $30 \mu\text{W}$ . Ces mesures ont permis d'estimer le rendement quantique interne (IQE, *internal quantum efficiency*) à la température ambiante qui est défini par le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de paires électrons-trous atteignant la zone active. Le ratio entre l'intensité PL à 10 K sur celle à la température ambiante donne une bonne estimation de cet IQE, notamment si tous les porteurs sont radiatifs à 10 K, ce qui est une hypothèse raisonnable si l'intensité PL ne varie pas sur une certaine plage à basse température.

L'émission des barrières de ZnMgO n'est pas visible en PL sur les échantillons avec puits quantiques, car l'exciton a une longueur de diffusion plus importante que la taille de la barrière de ZnMgO : toutes les recombinaisons se font dans ZnO [YOO et al., 2008]. Deux échantillons de calibration ont donc été fabriqués pour mesurer la composition de l'alliage ZnMgO par PL : une coquille unique de ZnMgO d'environ 100 nm a été déposée sur le cœur de ZnO avec des ratios Mg/Zn  $R=1$  et  $R=2$  (échantillons nommés respectivement C1 et C2). La figure 4.1 montre les spectres de PL des échantillons C1 et C2. En plus du pic excitonique de ZnO à 3,36 eV, un pic à 3,750 eV (respectivement 4,070 eV) est observé pour l'échantillon C1 (respectivement C2). Ce pic au-dessus de la bande d'énergie interdite de ZnO est attribué à la coquille de ZnMgO. Nous remontons à une composition d'alliage grâce aux calibrations faites en PL et en EDX sur des couches minces de Zn-MgO [RIBEAUD, 2011], qui donnent un décalage de 25 meV par pour cent de Mg. Cette loi de Vegard est cohérente avec celle proposée dans la littérature [KOIKE et al., 2006]. Nous obtenons finalement une composition de 15% et 30% pour l'alliage ZnMgO des échantillons C1 et C2 respectivement.

Les échantillons de nanofils pour la MET ont été préparés par la technique des coins clivés pour les vues transverses, et par FIB pour les vues planes (partie 2.1.2). Les images

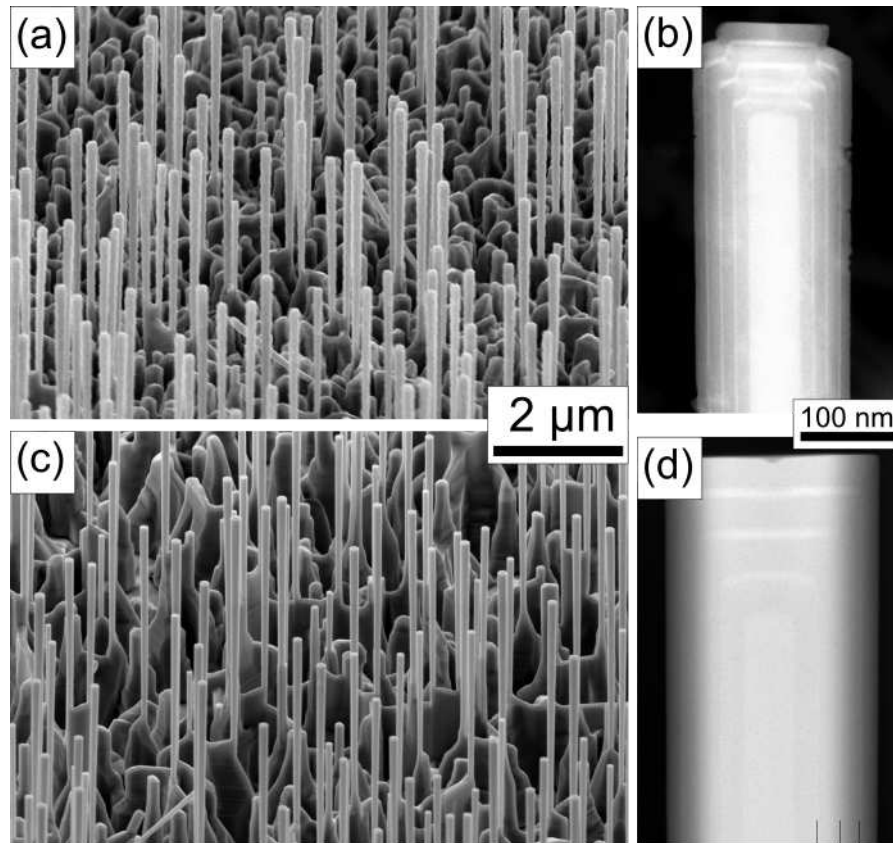


FIGURE 4.2 – Images de l'échantillon P2 (30% de Mg) : (a) image MEB en vue inclinée, (b) image STEM HAADF en vue transverse. Images de l'échantillon P1 (15% de Mg) : (c) image MEB en vue inclinée, (d) image STEM HAADF en vue transverse.

en mode STEM HAADF et MET ont été réalisées sur le microscope FEI Tecnai avec une tension d'accélération de 200 kV.

### 4.3 Morphologie des structures cœur-coquille

Les figures 4.2 (a) et (c) sont les images MEB des échantillons P2 (puits quantiques avec barrières de ZnMgO à 30 %) et P1 (puits quantiques avec barrières de ZnMgO à 15%). Les nanofils ont une longueur comprise entre 2 et 3  $\mu\text{m}$  et des diamètres entre 150 et 250 nm. La dispersion est due à la méthode de croissance spontanée, sans catalyseur ni masque. La vitesse de croissance radiale est plus importante au sommet des nanofils qu'à leur pied, comme l'indique leur forme en batte de base-ball. La figure 4.2 (b) montre l'image STEM HAADF de P2 : les trois puits quantiques radiaux sont clairement visibles sur les côtés du nanofil. Ils apparaissent en clair et les barrières de ZnMgO en sombre car avec le détecteur HAADF les éléments lourds apparaissent plus brillants. Les puits ont une largeur de 4 nm et les barrières une largeur de 10 nm. La croissance de l'hétéro-structure s'est faite également dans la direction axiale : trois puits quantiques axiaux sont visibles au sommet du nanofil. La largeur du puits quantique axial est de 8 nm : la vitesse de croissance est deux fois plus importante que dans la direction radiale.

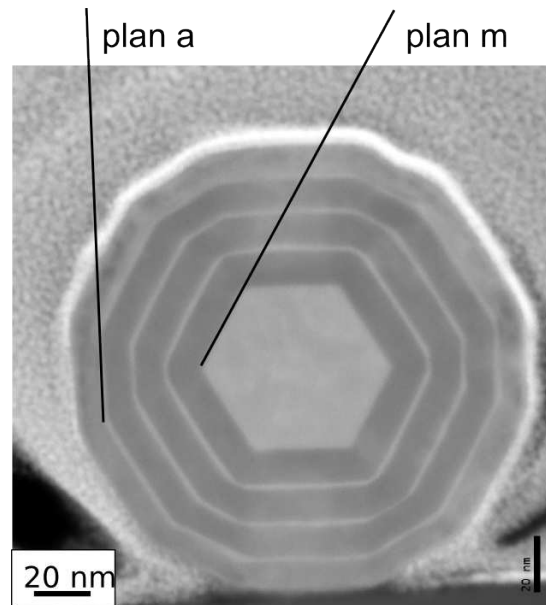


FIGURE 4.3 – Image STEM HAADF en vue plane de l'échantillon P2.

Nous montrons sur la figure 4.3 l'image STEM d'une tranche de nanofil de l'échantillon P2. Le cœur de ZnO, les quatre barrières de ZnMgO et les trois puits de ZnO sont là aussi visibles. L'échantillon a été préparé par FIB, et une fine et très brillante couche de platine apparaît au sommet de la tranche de nanofil. Le cœur de ZnO a une forme hexagonale avec des faces de type *m* comme l'attestent les clichés de diffraction (non montrés ici, mais les faces *m* ont déjà été prouvées dans la partie 3.3.1). Le premier puits de ZnO est également facetté avec des plans *m*, mais lorsque le diamètre augmente, des facettes de type *a* apparaissent.

La figure 4.2 (d) montre une image STEM HAADF de l'échantillon P1. Du fait de la concentration en Mg plus faible (15% au lieu de 30%), le contraste entre les barrières de ZnMgO et les puits de ZnO est beaucoup plus faible. Cependant, les trois puits axiaux et radiaux sont encore discernables (les trois puits radiaux sont indiqués par des lignes noires en bas à droite de la figure 4.2 (d)). Bien que le temps de croissance des puits quantiques soit un peu plus court que pour l'échantillon P2, la largeur du puits mesurée est plus grande (4,5 nm contre 4 nm). Cette incohérence pourrait provenir de la croissance spontanée des nanofils qui conduit à des densités de fils non homogènes sur toute la surface du substrat. Des fils plus denses auraient chacun moins de matière à incorporer, et présenteraient donc des vitesses de croissance plus lentes. D'ailleurs, sur le coin clivé observé par MET (figure 4.2 (d)), les nanofils P1 sont plus gros que ceux observés par MEB (figure 4.2 (c)).

Les images de CL résolue spatialement sont présentées sur la figure 4.4. Le spectre peut se décomposer en trois contributions principales. La première à 3,18 eV (notée (1)) est localisée au sommet du nanofil et est ainsi attribuée aux puits quantiques axiaux observés sur les images STEM. Cette émission en dessous de la bande d'énergie interdite de



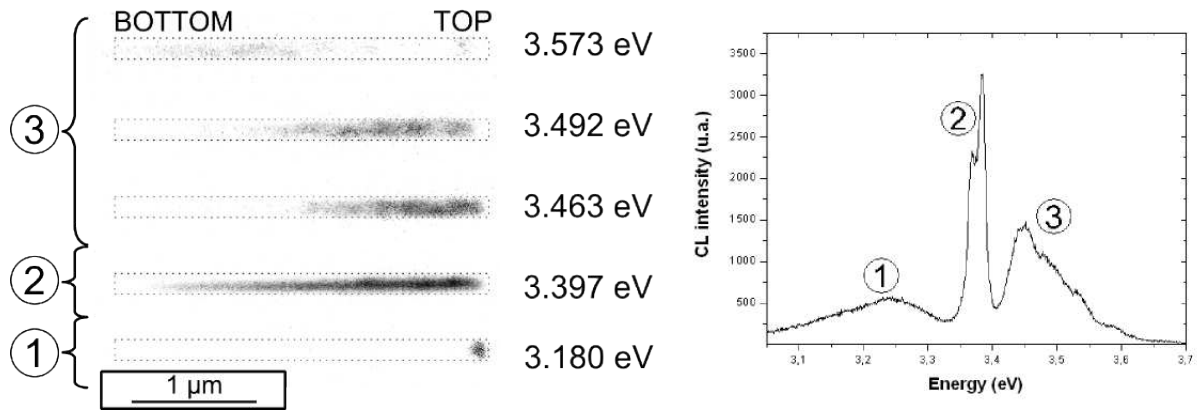


FIGURE 4.4 – CL résolue spatialement sur un nanofil P2. L'émission de lumière apparaît en noir. La contribution du cœur de ZnO (2), des puits axiaux (1) et radiaux (3) sont visibles. Tiré de [THIERRY, 2011] (thèse).

ZnO est due à l'effet Stark confiné quantique dans la direction polaire de ZnO (voir partie 1.4.2). La deuxième contribution autour de 3,39 eV (notée (2)) est attribuée à l'émission du bord de bande du cœur de ZnO, et elle est observable tout le long du nanofil. Nous avons décomposé la troisième contribution avec des énergies supérieures à l'énergie de bande interdite de ZnO (notée (3)) en trois composantes à 3,463 eV, 3,492 eV et 3,573 eV. Ces émissions à relativement haute énergie sont attribuées au confinement quantique dans les puits quantiques radiaux. L'émission à 3,573 eV vient de la partie basse du nanofil, alors que l'émission à 3,463 eV vient du sommet. Ceci est dû à la plus faible épaisseur des puits radiaux au pied des nanofils, comme cela se déduit de la forme en batte de base-ball sur l'image MEB (figure 4.2 (a)).

## 4.4 Corrélation rendement / défauts selon la composition

Nous allons maintenant étudier l'influence de la composition sur l'IQE des puits quantiques. En effet, à plus forte concentration en Mg, le désaccord de paramètre de maille entre ZnO et ZnMgO est plus important, ce qui peut conduire à la génération de défauts cristallins. Il est alors intéressant de corréler les propriétés structurales des hétérostructures avec l'IQE mesuré par PL.

Nous montrons sur la figure 4.5 (a) une image MET en vue transverse d'un nanofil P2. De nombreux défauts cristallins sont visibles. Nous verrons dans la partie suivante que ce sont des dislocations dues à la relaxation de la contrainte entre la barrière de ZnMgO à 30% et le cœur de ZnO. Pour l'échantillon P1, il n'y a quasiment pas de dislocations (figure 4.5 (b)). Le désaccord de maille entre ZnO et ZnMgO est deux fois plus petit que pour P2 (+0,3% selon *a* et -0,35% selon *c* pour 15% de Mg, contre +0,6% et -0,7% pour 30% de Mg), et la barrière de ZnMgO est contrainte élastiquement sur le cœur de ZnO.

La figure 4.6 montre les spectres PL pour des températures comprises entre 10 K et 300 K des échantillons P2 (figure 4.6 (a)) et P1 (figure 4.6 (b)). Les trois contributions



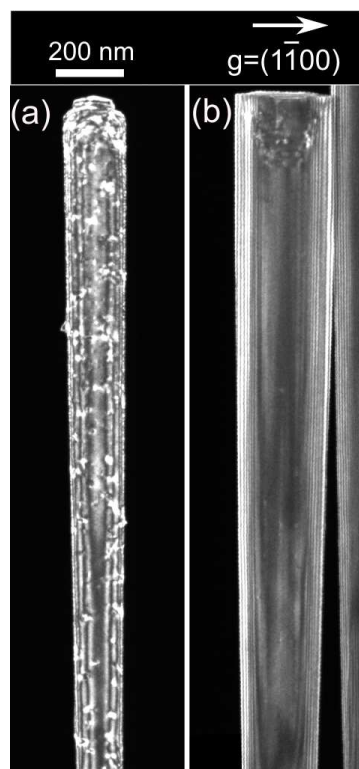


FIGURE 4.5 – Images MET en faisceau faible avec  $g = (1\bar{1}00)$  (a) d'un nanofil P2 (30% de Mg) et (b) d'un nanofil P1 (15% de Mg).

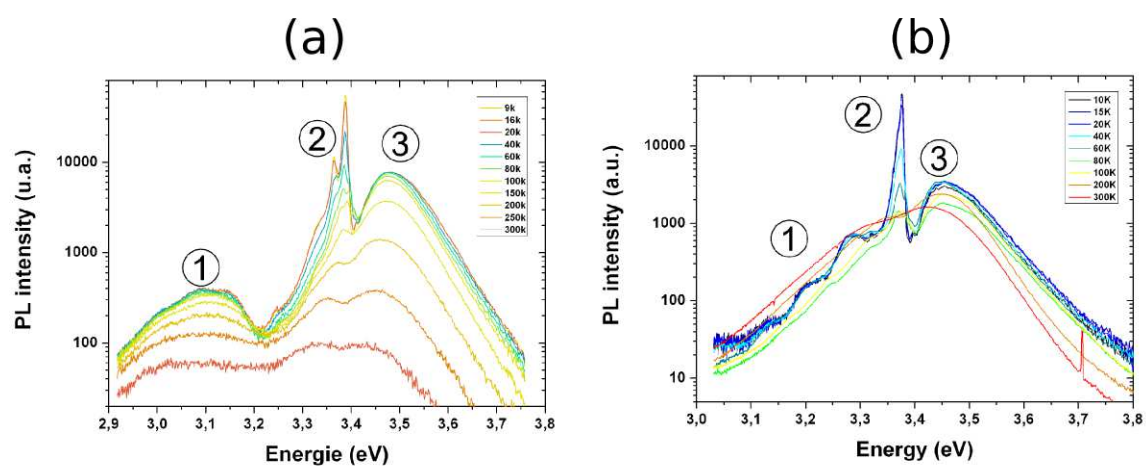


FIGURE 4.6 – Spectres PL pour des températures comprises entre 10 K et 300 K (a) de l'échantillon P2 (30% de Mg) et (b) de l'échantillon P1 (15% de Mg). Tiré de [THIERRY, 2011] (thèse).

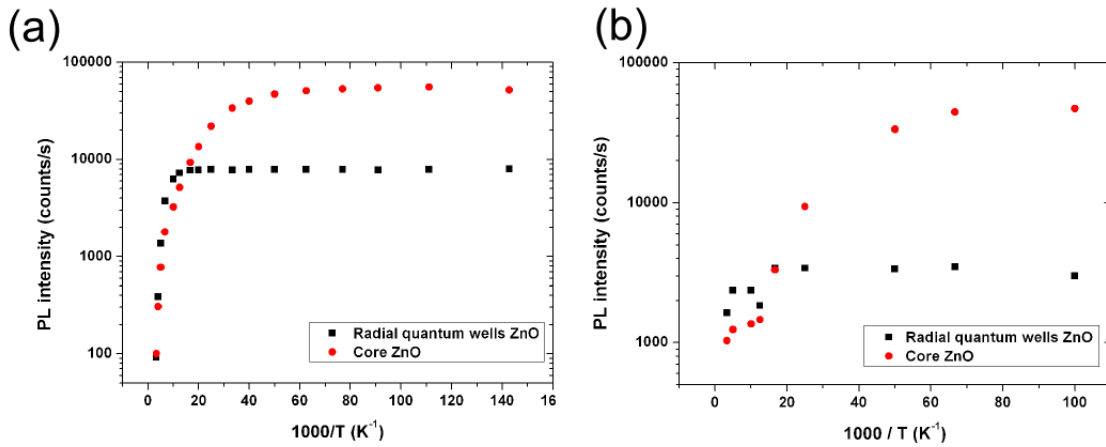


FIGURE 4.7 – Intensités PL du cœur de ZnO (ronds rouges) et des puits de ZnO (carrés noirs) en fonction de  $1/T$ , pour (a) P2 (30% Mg) et (b) P1 (15% Mg). Tiré de [THIERRY, 2011] (thèse).

observées sur un nanofil unique par CL (figure 4.4) le sont également par PL à basse température. Les contributions des puits radiaux (notés (3) dans la figure 4.6) et axiaux (notés (1) dans la figure 4.6) sont larges. Nous proposons deux explications à cela. Premièrement, différentes densités de nanofils initiaux pourraient conduire à des vitesses de croissance différentes et donc à des largeurs de puits différentes. Deuxièmement, nous avons vu que l'épaisseur des puits radiaux augmente du pied au sommet du nanofil.

Nous montrons sur la figure 4.7 les intensités PL du cœur et des puits de ZnO en fonction de  $1/T$ , pour les échantillons P2 (30% Mg) et P1 (15% Mg). Pour les deux échantillons, l'intensité de l'émission du cœur de ZnO chute à partir de  $1000/T=80$ , soit environ 13 K, alors que l'émission des puits radiaux ne chute qu'à partir de  $1000/T=20$ , soit environ 50 K. Pour le cœur de ZnO, les excitons sont donc délocalisés sur des centres de recombinaison non radiatifs dès 13 K. Par contre, les excitons localisés dans les puits quantiques ne vont se recombiner sur des défauts non radiatifs qu'à une température de 50 K. Ce confinement peut être dû à plusieurs raisons. Il peut être dû à la rugosité du puits, à des variations de composition dans la barrière ou à l'intérieur du puits. Bien que celui-ci soit en principe composé de ZnO uniquement, il se peut que du Mg ait diffusé dans le puits. Nous voyons donc qu'il n'y a pas de fort confinement dans le plan du puits de ZnO, contrairement aux puits d'InGa<sub>N</sub> où la localisation dans le plan du puits est efficace même à température ambiante. Des résultats similaires, avec un confinement des excitons dans le plan du puits pour des températures inférieures à la température ambiante, ont été publiés pour des puits quantiques planaires de ZnO dans ZnMgO, en croissance sur ScAlMgO<sub>4</sub> [MAKINO et al., 2003].

Pour l'échantillon P2 avec 30% de Mg, le rapport entre le pic du puits radial à température ambiante sur celui à 10 K donne un rendement quantique interne de 1% seulement. Par contre, l'échantillon P1 avec 15% de Mg a un rendement remarquable de 54%. Ces

rendements de 1% et 54% peuvent être corrélés à la présence et l'absence de dislocations respectivement. L'échantillon P2 comporte un grand nombre de dislocations qui agissent comme centres de recombinaison non radiatifs, ce qui explique la très faible émission à température ambiante. Au contraire, l'échantillon P1 ne comporte quasiment pas de dislocations, et l'émission à température ambiante est seulement divisée par deux par rapport à celle à 10 K.

Ces résultats prouvent qu'en l'absence de localisation efficace à température ambiante dans le plan des puits de ZnO (contrairement aux puits d'InGaN), la qualité cristalline du matériau est indispensable pour avoir de bons rendements à la température ambiante. Les résultats de Chauveau *et al.* vont dans le même sens. Lors de la croissance de puits quantiques non polaires (plans *a*) sur saphir, le rendement quantique interne est de 0,1%, alors qu'il est de 10% lors de la croissance sur des substrats de ZnO plans *a* [CHAUVEAU *et al.*, 2010]. Ceci est attribué aux dislocations émergentes qui sont des centres de recombinaison non radiatifs. La problématique est la même pour les puits de GaN dans AlGaN que pour les puits de ZnO dans ZnMgO. Dans le cas de GaN / AlGaN, le problème est l'absence de substrats pour l'homo-épitaxie : les couches en croissance sur saphir comportent beaucoup de défauts structuraux qui nuisent au rendement de l'hétéro-structure. La croissance d'hétéro-structures à puits quantiques GaN / AlGaN sur nanofils pourrait donc être une alternative intéressante.

## 4.5 Relaxation des contraintes

Nous avons vu que la relaxation plastique des contraintes par création de dislocations avait une influence néfaste sur l'IQE de la structure à puits quantiques. Les mécanismes de relaxation des contraintes dans les couches minces sont bien connus pour les matériaux cubiques et hexagonaux. Par contre, il y a très peu d'articles sur la relaxation dans les nanofils à hétéro-structure cœur-coquille. Dans cette partie, nous ferons une brève revue de la littérature sur la relaxation des contraintes dans les couches minces. Puis nous aborderons la relaxation dans un système cœur-coquille pour une structure hexagonale compacte en s'inspirant d'un modèle simple [RAYCHAUDHURI *et al.*, 2006] et verrons quels sont les plans de glissement possibles. Enfin nous étudierons le type de dislocations à la lumière des observations de l'échantillon P2 (multi-puits avec barrières à 30% de Mg).

### 4.5.1 Cas des hétéro-structures en couches minces

#### 4.5.1.1 Modèles

- Narayan propose deux modèles pour adapter le désaccord de maille entre les matériaux lors de l'hétéro-épitaxie de couches minces [NARAYAN *et al.*, 2003].

Le premier concerne les désaccords relativement faibles ( $< 7\%$ ). La croissance est pseudomorphique au départ, c'est-à-dire que les plans des deux matériaux sont accordés. Au-delà d'une épaisseur critique, des dislocations de désaccord de maille (*misfit dislocations*) se forment à l'interface entre les deux matériaux par le glissement de demi-boucles depuis la surface libre pour relaxer (en partie) la contrainte élastique. Elles laissent ce faisant des dislocations émergentes entre l'interface et la surface libre (*threading dislocations*). Narayan appelle ce modèle LME pour *lattice matching epitaxy*. Le cas de l'empilement de multi-couches a déjà été étudié en détail pour les matériaux de structure cubique tels que par exemple les empilements GaAs / GaAsP [MATTHEWS et BLAKESLEE, 1974 ; MATTHEWS et BLAKESLEE, 1975 ; MATTHEWS et BLAKESLEE, 1976 ; MATTHEWS, 1975].

- Le deuxième modèle concerne les matériaux à fort désaccord de maille. L'épaisseur critique de relaxation est alors de l'ordre de la couche atomique, et le désaccord de maille est compensé dès le début de croissance par des dislocations, qui n'ont pas besoin de glisser puisque la couche est mono-atomique. C'est le cas par exemple de ZnO sur saphir (0001) [NARAYAN et LARSON, 2003]. Narayan appelle ce modèle DME pour *domain matching epitaxy*.
- Parfois aucun de ces deux modèles ne s'applique. Par exemple pour les matériaux à faible désaccord de maille, il se peut que la relaxation plastique ne soit pas possible à cause de l'absence de systèmes de glissement activés. Dans ce cas, la couche peut rester contrainte élastiquement, ou bien la relaxation peut se faire par propagation de fissures ou décohésion de la couche. Par exemple, des fissures ont été observées lors de la croissance d'AlGaN sur GaN plan  $m$ , et lors de la croissance d'InGaN sur ZnO plan  $m$  [YOUNG et al., 2010 ; WU et al., 2010].

#### 4.5.1.2 Systèmes de glissement dans la structure hexagonale compacte

Pour les hétérostructures ZnO/ZnMgO avec un faible désaccord de maille, il est probable que s'applique le modèle LME (relaxation par glissement de dislocations pour une épaisseur critique). Contrairement à la structure cubique, la structure hexagonale n'est pas isotrope. Les systèmes de glissement sont donc plus compliqués. Pour qu'un système de glissement soit activé, il faut que la contrainte appliquée dans le plan de glissement projetée sur la direction de glissement (la contrainte résolue) dépasse une certaine valeur appelée cisssion résolue critique. Le facteur de Schmid  $F_s = \cos \chi \cos \theta$  introduit sur la figure 4.8 permet, pour une traction uni-axiale et en connaissant le plan et la direction de glissement, de calculer la contrainte résolue. Nous distinguons le cas de la croissance sur plans  $c$  qui est l'orientation la plus courante, et sur plans  $m$  qui nous intéresse ici car les faces latérales des nanofils sont de type  $m$ . Nous omettons donc le cas de la croissance sur plans  $a$  et semi-polaires.

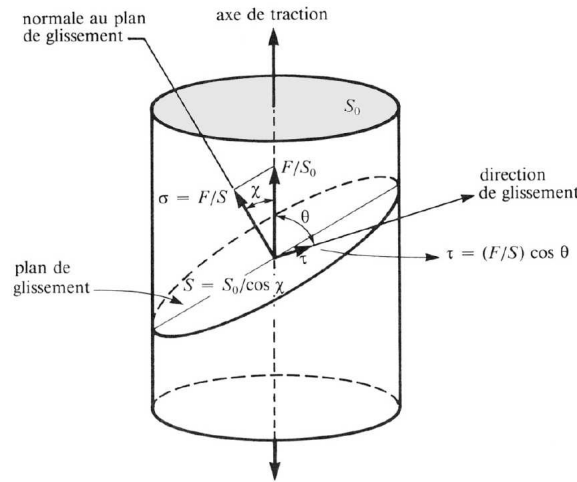


FIGURE 4.8 – Pour un monocristal en traction uni-axiale, la contrainte appliquée sur le plan de glissement  $\frac{F}{S_0 \cos \chi}$  est projetée dans la direction de glissement. La contrainte résolue est  $\frac{F}{S_0} \cos \chi \cos \theta$ . Schéma tiré de [CHASTEL, 2011].

**Plans c** Lors de l'hétéro-épitaxie de couches minces sur plans *c*, la contrainte dans le plan est bi-axiale dans le plan de la couche. Les plans de glissement faciles sont les plans denses : les plans de base et les plans prismatiques. Or la projection de la contrainte bi-axiale est nulle sur tous ces plans, car ils sont parallèles ou perpendiculaires au plan dans lequel s'applique la contrainte. Le glissement ne peut alors se faire que sur des plans pyramidaux,  $\{11\bar{2}2\}$  et  $\{1\bar{1}01\}$  par exemple. Pour le cas de la croissance d'InGaN ou d'AlGaN sur GaN, le système de glissement observé est  $\{11\bar{2}2\}\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$  [SRINIVASAN et al., 2003 ; FLORO et al., 2004].

**Plans m** Sur la figure 4.9, nous montrons les différents systèmes de glissement possibles lors de la croissance sur plans *m*. Dans le cas de la croissance de ZnMgO sur ZnO, la couche de ZnMgO est comprimée dans la direction **a** et en tension dans la direction **c**. Le plan de croissance  $\{01\bar{1}0\}$ , le plan de base (0001) et le plan prismatique ( $2\bar{1}\bar{1}0$ ) (ces deux derniers plans sont perpendiculaires au plan de croissance) ne sont pas activés car la contrainte projetée est nulle (figure 4.9 (a)). Les autres plans prismatiques ( $1\bar{1}00$ ), ( $10\bar{1}0$ ), ( $1\bar{2}10$ ) et ( $11\bar{2}0$ ) sont des plans de glissement possibles (figure 4.9 (a)). Les directions de glissement activées sont indiquées en rouge. Les plans pyramidaux peuvent également être activés, notamment  $\{2\bar{1}12\}$  avec pour direction de glissement **p** ou **a+c** (figure 4.9 (b)) et  $\{1\bar{1}01\}$  avec pour direction de glissement **a** ou **a+c** (figure 4.9 (c)). Les facteurs de Schmid qui permettent de quantifier la projection de la contrainte sur le plan de glissement et dans la direction de glissement sont donnés par [CHAUVEAU et al., 2008], et reproduits dans la figure 4.10.



Strain		<i>m</i> -plane	
		Along [0001]	Along $[1\bar{2}10]$
Basal plane	$\{0001\}\langle 2\bar{1}10 \rangle$	0	0
	$\{1\bar{1}00\}\langle 0001 \rangle$	0	0
	$\{1\bar{1}00\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	0	0.43
Prismatic planes	$\{1\bar{1}00\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$	0	0.43
	$\{01\bar{1}0\}\langle 0001 \rangle$	0	0
	$\{01\bar{1}0\}\langle \bar{2}110 \rangle$	0	0
	$\{10\bar{1}0\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$	0	0
	$\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$	0.45	0.22
	$\{\bar{1}2\bar{1}2\}\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$	0.45	0.45
Pyramidal planes	$\{\bar{1}10\bar{1}\}\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$	0.4	0.40
	$\{01\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$	0.4	0.20
	$\{01\bar{1}1\}\langle \bar{2}110 \rangle$	0	0.38

FIGURE 4.10 – Tiré de [CHAUVEAU et al., 2008]. Facteurs de Schmid calculés pour les différents systèmes de glissement de la structure wurtzite pour une contrainte selon [0001] et selon  $[1\bar{2}10]$  dans les plans *m*.

## 4.5.2 Cas des hétéro-structures à nanofils

### 4.5.2.1 Modèle théorique

Il y a très peu de publications sur les hétéro-structures à nanofils, qu'elles soient axiales ou radiales. En ce qui concerne les hétéro-structures axiales sur nanofil, une publication montre l'existence d'un rayon critique du nanofil en dessous duquel il n'y a pas de relaxation plastique par des dislocations, quelle que soit l'épaisseur de la couche hétéro-épitaxiée [GLAS, 2006]. Cela est attribué à une relaxation élastique des contraintes très efficace par les surfaces libres des nanofils. Concernant les hétéro-structures radiales, un article traite d'un point de vue théorique de la relaxation des contraintes dans les nanofils de structure hexagonale compacte [RAYCHAUDHURI et YU, 2006]. Les auteurs mettent en évidence la différence notable avec les couches minces : le cœur peut être déformé lui aussi. S'il est plus petit qu'un certain rayon critique, le cœur peut ainsi prendre le paramètre de maille de la coquille épaisse, sans que l'énergie élastique stockée dans celui-ci ne soit assez importante pour créer une dislocation.

Nous pouvons examiner les applications numériques pour la structure cœur GaN / coquille AlGaIn afin de voir l'influence de la composition de l'alliage, du rayon du cœur et de l'épaisseur de la coquille sur la relaxation plastique (figure 4.11) [RAYCHAUDHURI et YU, 2006]. Pour 30% d'Al, avec un cœur de 30 nm et une épaisseur de coquille de 50 nm, il y a relaxation plastique d'après ce modèle. Par contre, avec les mêmes dimensions de cœur et de coquille pour une composition de 15%, les deux matériaux sont contraints élastiquement (quelle que soit l'épaisseur de la coquille d'ailleurs). Nous ne pouvons



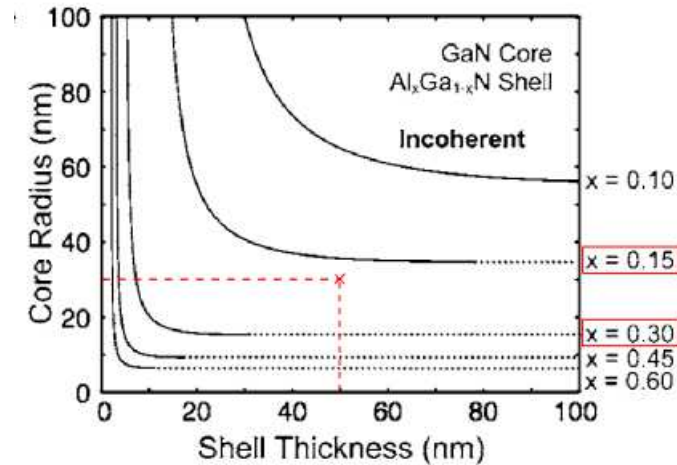


FIGURE 4.11 – Rayons et coquilles critiques pour un nanofil cœur GaN coquille AlGa<sub>N</sub> pour différentes compositions en aluminium. Pour 15% d’Al, et une épaisseur de coquille de 50 nm, il y a relaxation plastique pour un cœur de 50 nm. Pour un cœur de 20 nm, les deux matériaux sont contraints élastiquement. Tiré de [RAYCHAUDHURI et YU, 2006].

transposer à priori les résultats de la structure GaN / AlGa<sub>N</sub> à ZnO / ZnMgO : il faudrait faire les applications numériques de Raychaudhuri *et al.* avec les constantes élastiques de ZnO. D’un côté les désaccords de maille à composition égale sont plus faibles pour ZnMgO que pour AlGa<sub>N</sub> (partie 1.3.1.2), et d’un autre côté la limite élastique est plus faible dans ZnO que dans GaN (partie 1.3.2.2) : ces deux effets pourraient éventuellement se compenser. En l’absence de ces applications numériques, nous faisons l’hypothèse que pour l’échantillon P1 (15% de Mg, rayon de cœur de 30 nm et épaisseur de coquille de 50 nm) le rayon du cœur est en dessous du rayon critique ce qui expliquerait l’absence de relaxation plastique, et pour l’échantillon P2 (30% de Mg, rayon de cœur de 30 nm et épaisseur de coquille de 50 nm) les épaisseurs de la coquille et du rayon de cœur seraient au delà des valeurs critiques, ce qui expliquerait la présence de dislocations. Nous serions donc dans le cas présenté en rouge sur la figure 4.11 pour GaN / AlGa<sub>N</sub>.

#### 4.5.2.2 Dislocations de désaccord de maille

Dans leur modèle, Raychaudhuri *et al.* considèrent que le désaccord selon **a** et **c** est adapté par l’introduction de deux types de dislocations coins à l’interface de l’hétéro-structure : une dislocation ligne selon **c** avec **b=a** et une boucle de dislocation dans le plan **c** avec **b=c** (figure 4.12). Les systèmes de glissement qui permettraient de faire glisser ces dislocations de désaccord jusqu’à l’interface ne sont pas pris en compte dans cette étude.

Appliquons maintenant les hypothèses de Raychaudhuri *et al.* à la croissance d’une coquille de Zn<sub>0,7</sub>Mg<sub>0,3</sub>O sur un cœur de ZnO qui sert de substrat. Cet échantillon imaginaire est proche de l’échantillon P2 que nous avons étudié, à ceci près que l’échantillon P2 comporte des puits quantiques de ZnO. Nous pouvons considérer dans cette première approche que l’ensemble des quatre barrières de ZnMgO et des trois puits de ZnO corre-



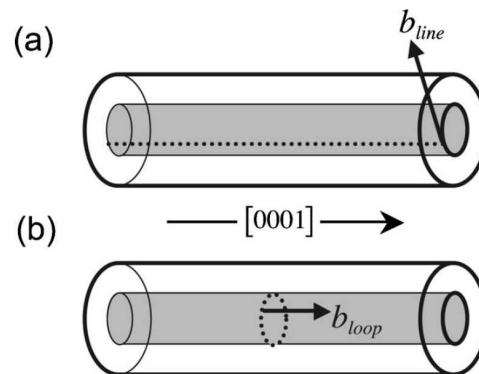


FIGURE 4.12 – Tiré de [RAYCHAUDHURI et YU, 2006]. Dislocations qui accommodent le désaccord de maille entre le cœur et la coquille d'un nanofil de structure wurtzite. (a) Dislocation alignée dans la direction  $c$  (pointillés) avec un vecteur de Burgers selon  $a$ . (b) Boucle de dislocation dans le plan  $c$  (pointillés) avec un vecteur de Burgers selon  $c$ .

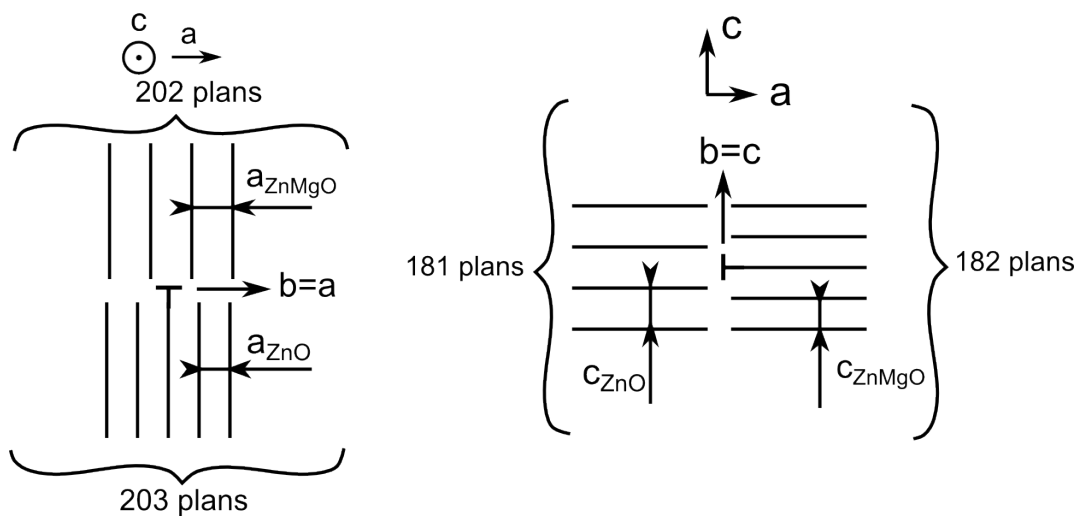


FIGURE 4.13 – A gauche : plans prismatiques supplémentaires à introduire dans ZnO pour relaxer la contrainte. A droite : plans basaux supplémentaires à introduire dans ZnMgO.

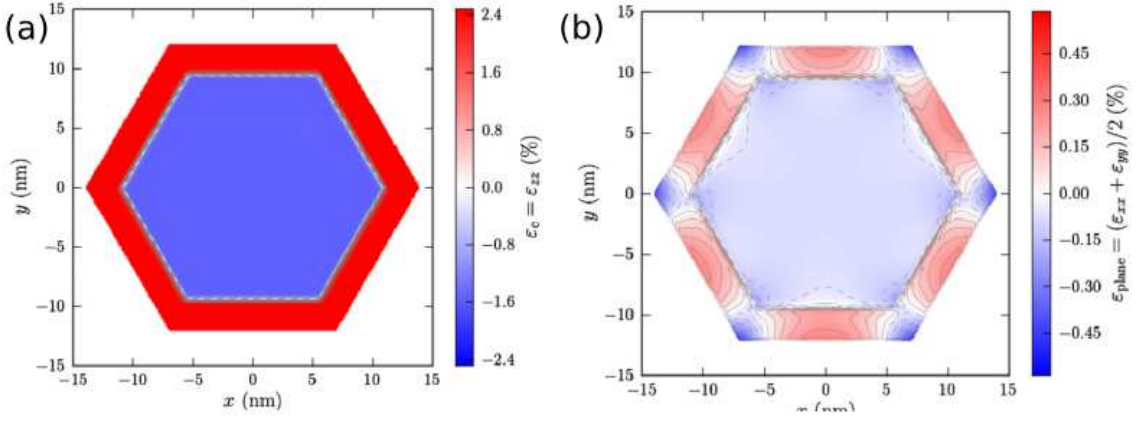


FIGURE 4.14 – Cartographies de la déformation tirée de [HESTROFFER et al., 2010] (a) dans la direction  $c$  et (b) dans le plan de base, d’une coupe de nanofil formé d’un cœur de GaN et d’une coquille d’AlN, avec un rayon de cœur de 10 nm, une épaisseur de coquille de 3 nm, et des faces de type  $m$ . (a) Dans la direction  $c$ , la coquille est en tension. (b) Dans le plan  $c$ , la coquille est en compression sur les sommets de l’hexagone (bleu) et en tension sur les côtés de l’hexagone (rouge). Pour une coquille de ZnMgO sur ZnO, on obtiendrait qualitativement les mêmes résultats selon  $c$ , par contre il faudrait inverser les couleurs pour la déformation dans le plan.

spond à une coquille homogène de ZnMgO moins riche en Mg que la barrière. D’après les épaisseurs des barrières de ZnMgO et des puits de ZnO, le volume des puits de ZnO correspond à 20% du volume de la coquille. Nous faisons donc une application numérique pour une coquille de composition moyenne de 24% de Mg (la composition des barrières de ZnMgO étant de 30%). Le désaccord de maille est alors de 0,48% selon  $a$  et de -0,56% selon  $c$  (partie 1.3.1.2).  $a_{ZnMgO}$  étant plus grand que  $a_{ZnO}$ , il faut un plan vertical supplémentaire dans ZnO tous les  $n$  plans de ZnMgO pour accommoder le désaccord, avec la relation  $n \times a_{ZnMgO} = (n+1) \times a_{ZnO}$  (figure 4.13). On obtient  $n=202$ , ce qui équivaut à une dislocation ligne tous les 66 nm. Pour faire une approximation grossière, nous développons la surface du nanofil. Le cœur de ZnO a une circonférence d’environ 200 nm dans notre cas, ce qui donne environ 3 à 4 dislocations lignes autour du cœur. De manière analogue, on a  $(n+1) \times c_{ZnMgO} = n \times c_{ZnO}$ , ce qui donne  $n=181$ , soit une dislocation basale tous les 93 nm. Cependant, nous verrons que les observations expérimentales montrent que la relaxation ne se fait pas selon ce modèle simpliste.

#### 4.5.2.3 Systèmes de glissement supplémentaires

Dans un nanofil cœur-coquille avec des faces latérales de type  $m$ , l’état de contraintes est différent du cas d’une couche mince sur plan  $m$ . Des simulations de la déformation selon  $c$  et dans le plan  $c$  ont été effectuées pour un nanofil avec un cœur de GaN et une coquille d’AlN [HESTROFFER et al., 2010]. Rappelons que AlN a des paramètres de maille  $a$  et  $c$  plus petits que GaN : sur des plans  $m$  simples, l’AlN est donc en tension de manière uniforme selon  $a$  et  $c$ . Les résultats de simulation de la déformation dans un

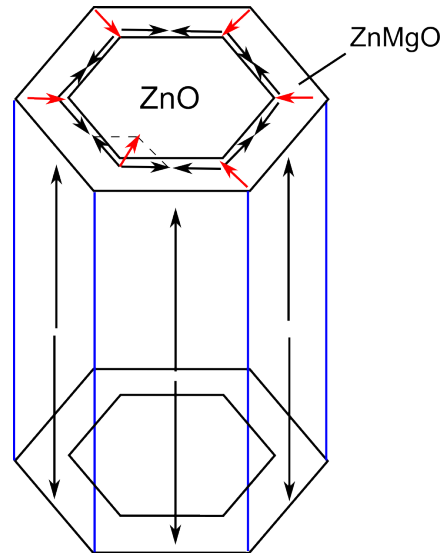


FIGURE 4.15 – Schéma d'un nanofil cœur ZnO / coquille ZnMgO et contraintes associées dans la coquille de ZnMgO. Les flèches noires montrent que ZnMgO est en tension selon  $c$ , et en compression sur chaque face latérale. Par contre, la somme des contributions des contraintes sur deux faces adjacentes donne une contrainte dans les plans  $m$  qui va vers l'intérieur du nanofil depuis les arêtes du nanofil vers son centre (flèches rouges).

nanofil GaN/AlN sont présentés sur la figure 4.14. Selon  $c$ , la coquille d'AlN est en tension de manière uniforme (figure 4.14 (a)). Par contre, la déformation dans le plan n'est pas une tension uniforme, du fait de la géométrie du nanofil (figure 4.14 (b)). Nous pouvons voir dans la coquille d'AlN des zones en compression dans les coins de l'hexagone (en bleu), et des zones en tension sur les faces de l'hexagone (en rouge).

Pour le cas des nanofils avec un cœur de ZnO et une coquille de ZnMgO, les faces latérales sont également de type  $m$  (au moins au début de la croissance), et chaque face est en tension selon  $c$  et en compression selon  $a$ . Une simulation de la déformation devrait donner des résultats analogues à ceux pour GaN/AlN, avec une tension uniforme selon  $c$ , et des zones en compression et en tension dans la section du nanofil. Par contre ZnMgO a un paramètre de maille  $c$  plus petit et un paramètre de maille  $a$  plus grand que ZnO. Les zones en tension seraient donc les zones en bleues sur la figure 4.14 (b), et les zones en compression les zones en rouge. Pour plus de clarté, nous avons schématisé les contraintes dans un nanofil ZnO/ZnMgO sur la figure 4.15. Nous voyons qu'il existe une contrainte supplémentaire (flèche rouge) pour faire glisser les dislocations par rapport au cas des couches minces. Cette contrainte va des arêtes latérales des nanofils (en bleu sur la figure 4.15) vers son centre, dans les plans  $m$ . Il y a donc plusieurs systèmes de glissement activables pour les hétéro-structures radiales : au centre des faces latérales des nanofils, l'état de contrainte peut être ramené à celui d'une couche mince en plan  $m$  (contrainte bi-axiale). Les systèmes de glissement sont alors ceux de la figure 4.9. Sur les arêtes latérales du nanofil (en bleu sur la figure 4.15), du fait de la contrainte qui n'est plus bi-axiale (flèches rouges sur la figure 4.15), la contrainte résolue dans les plans prismatiques

et pyramidaux est augmentée, ce qui peut favoriser le glissement par rapport aux hétéro-structures en couches minces.

Concernant les dislocations de désaccord de maille considérées par Raychaudhuri *et al.*, nous remarquons que la dislocation ligne selon  $\mathbf{c}$  avec  $\mathbf{b}=\mathbf{a}$  peut glisser depuis la surface vers l'interface par les systèmes de glissement décrits dans la figure 4.9. Par contre la boucle de dislocation basale avec  $\mathbf{b}=\mathbf{c}$  n'a aucun moyen de glisser : d'autres dislocations doivent être introduites pour relaxer la contrainte selon la direction  $\mathbf{c}$ . Ces dislocations pourraient être des boucles avec  $\mathbf{b}=\mathbf{a}+\mathbf{c}$ , qui glissent dans les plans pyramidaux. Nous allons maintenant étudier le type de dislocations d'après les observations MET.

### 4.5.3 Nanofil à multi-puits cœur-coquille ZnO/ZnMgO

Des images d'un même nanofil en conditions deux ondes en champ clair et en faisceau faible avec  $g = (2\bar{1}\bar{1}0)$  près de l'axe de zone  $[0\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $g = (10\bar{1}0)$  près de l'axe de zone  $[\bar{1}\bar{2}10]$  et  $g = (0002)$  près de l'axe de zone  $[\bar{1}\bar{2}10]$  sont présentées dans la figure 4.16. Nous observons notamment des demi-boucles de dislocations partant des surfaces des nanofils (indiquées par des flèches blanches). Dans l'état de l'art nous avons vu que deux modèles étaient possibles pour relaxer les contraintes lors de l'hétéro-épitaxie : LME et DME. Étant donné le faible désaccord de maille entre ZnO et ZnMgO, on s'attend à priori à une relaxation plastique par des dislocations une fois qu'une épaisseur critique de ZnMgO est atteinte (modèle LME). Nos observations vont dans ce sens : si la demi-boucle s'était formée dès la première couche atomique de ZnMgO (modèle DME), alors les dislocations de désaccord de maille seraient restées confinées à l'interface.

D'autre part, nous observons aussi des boucles de dislocations à proprement parler (c'est-à-dire fermées sur elles-mêmes au lieu de se terminer sur les surfaces libres). Sur l'image en champ clair avec  $g = (10\bar{1}0)$  de la figure 4.16, nous pouvons voir une telle boucle indiquée par une flèche noire localisée entre deux puits quantiques (les puits quantiques sont indiqués pour plus de clarté en bas de l'image, ainsi que le cœur de ZnO). Ceci apparaît encore plus clairement sur une image en vue plane d'une tranche de nanofil (figure 4.17) : nous pouvons voir une boucle de dislocation (entourée en rouge) comprise entre deux puits quantiques de ZnO. Nous proposons une explication pour la présence de cette boucle fermée. Nous avons vu que dans le cas d'une hétéro-structure simple (Zn-MgO sur ZnO), la relaxation des contraintes peut se faire par la formation d'une demi-boucle qui glisse depuis la surface (figure 4.17 (b)). Ensuite, lorsqu'un puits quantique de ZnO croît sur une barrière de ZnMgO, cette demi-boucle peut se fermer sur elle même pour accommoder le désaccord de maille : la même boucle de dislocation sert à accommoder le désaccord de maille entre la barrière de ZnMgO et ZnO à deux interfaces (figure 4.17 (c)). Ce modèle a été proposé à l'origine pour un empilement multi-couches GaAs / GaAsP [MATTHEWS et BLAKESLEE, 1974].

Nous montrons sur la figure 4.18 (a) et (b) deux tranches de nanofils orientées en

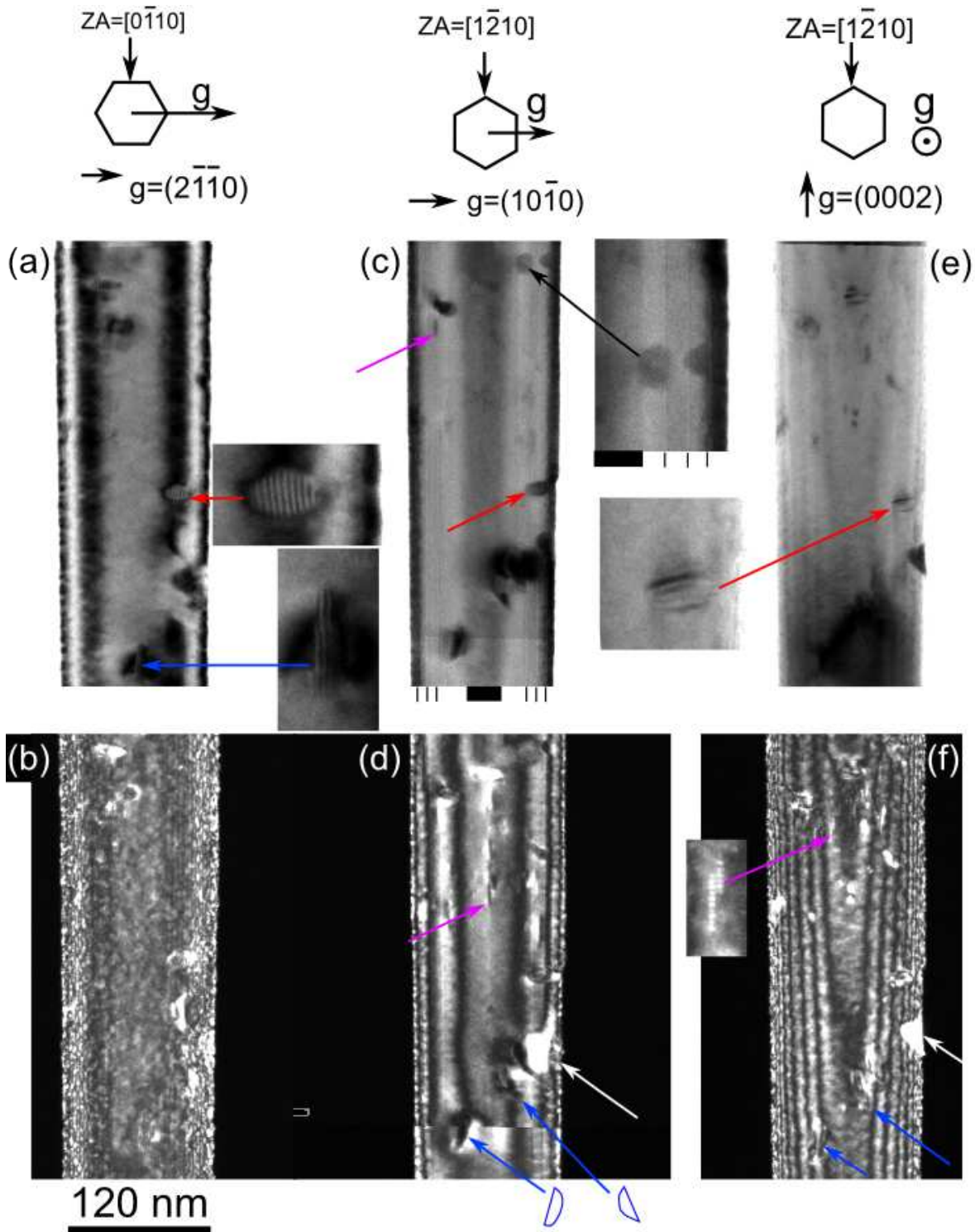


FIGURE 4.16 – Images MET d’un même nanofil en conditions (a) (c) (e) deux ondes en champ clair et (b) (d) (f) en faisceau faible avec (a) (b)  $g = (2\bar{1}\bar{1}0)$  près de l’axe de zone  $[01\bar{1}0]$ , (c) (d)  $g = (10\bar{1}0)$  près de l’axe de zone  $[1\bar{2}\bar{1}0]$  et (e) (f)  $g = (0002)$  près de l’axe de zone  $[1\bar{2}\bar{1}0]$ . Flèches blanches : demi-boucles de dislocations qui partent de la surface. Flèche noire : boucle de dislocation (fermée sur elle-même) entre deux puits quantiques. Flèches rouges : boucle de dislocation fautive dans un plan pyramidal. Flèches bleues : demi-boucles de dislocation dans des plans pyramidaux. Flèches violettes : boucles de dislocations dans les plans  $m$ .



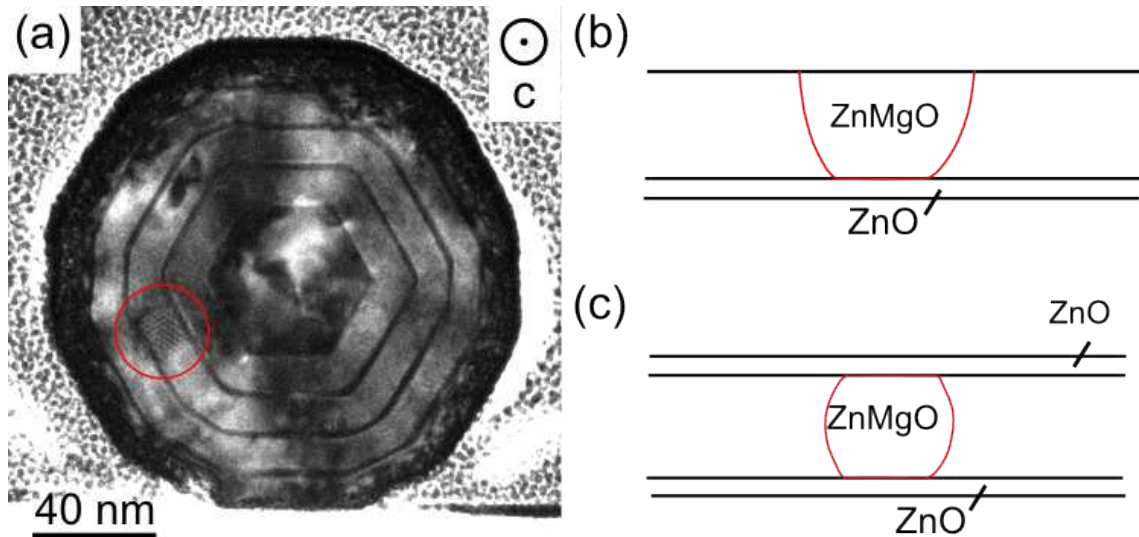


FIGURE 4.17 – (a) Image MET d’une tranche de nanofil orientée en axe de zone  $[0002]$ , avec un diaphragme objectif sur le faisceau transmis. Une boucle de dislocation comprise entre deux puits quantiques de ZnO est entourée en rouge. (b) et (c) : mécanisme de formation de la boucle de dislocation. (a) demi-boucle qui glisse depuis la surface dans ZnMgO. (b) Demi-boucle qui se referme en une boucle lors de la croissance de ZnO.

axe de zone  $[0002]$ , avec un diaphragme objectif sur le faisceau transmis. Les images en conditions deux ondes sont moins claires : du fait de la légère désorientation par rapport à l’axe de zone, les interfaces ne sont plus exactement dans l’axe. Nous pouvons voir deux boucles de dislocation (entourées en rouge) avec un moiré à l’intérieur, qui indique la présence d’une faute d’empilement. En ne regardant que ces images, nous pourrions penser que les boucles sont dans les plans de base. Mais sur les images des nanofils en vue transverse, nous n’observons aucune dislocation dans les plans c (figure 4.16). Nous en déduisons que ces boucles sont dans des plans pyramidaux. Sur la figure 4.18 (a), la boucle de dislocation semble venir d’un sommet de l’hexagone, alors que sur la figure 4.18 (b), elle semble venir d’un côté de celui-ci. Les différentes possibilités de glissement sont schématisées figures 4.18 (c) et (d). Une boucle peut glisser dans des plans de type  $\{\bar{2}112\}$  ou dans des plans de type  $\{\bar{1}101\}$ . Pour le plan  $(\bar{2}112)$ , la dislocation peut glisser dans la direction  $\mathbf{a}+\mathbf{c}$  (de bas en haut) ou dans la direction  $\mathbf{p}$  (depuis le côté). Vu d’en haut, cela peut donner une boucle qui provient d’un sommet de l’hexagone, ou bien d’un côté de l’hexagone. De manière analogue, une boucle dans un plan  $(\bar{1}101)$  peut glisser dans la direction  $\mathbf{a}$  ou  $\mathbf{a}+\mathbf{c}$  et paraître ainsi venir d’un côté de l’hexagone ou d’un sommet. Il n’est donc pas possible avec ces images de discriminer les plans de glissement impliqués,  $\{\bar{2}112\}$  ou  $\{\bar{1}101\}$ . D’après la figure 4.15, il y a bien une composante de la contrainte projetée sur ces plans et dans ces directions (la contrainte résolue), qui permet de faire glisser des dislocations. Les dislocations qui peuvent glisser dans le plan  $(\bar{2}112)$  ont leur vecteur de Burgers contenu dans ce plan, donc  $\mathbf{b}=\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{b}=\mathbf{a}+\mathbf{c}$  ou  $\mathbf{b}=\mathbf{c}+2\mathbf{p}$ . Celles qui peuvent glisser dans le plan  $(\bar{1}101)$  ont pour vecteur de Burgers  $\mathbf{b}=\mathbf{a}$  ou  $\mathbf{b}=\mathbf{a}+\mathbf{c}$ . Ces vecteurs de Burgers sont dessinés en rouge sur la figure 4.18 (c) et (d).  $\mathbf{b}$  a donc forcément une

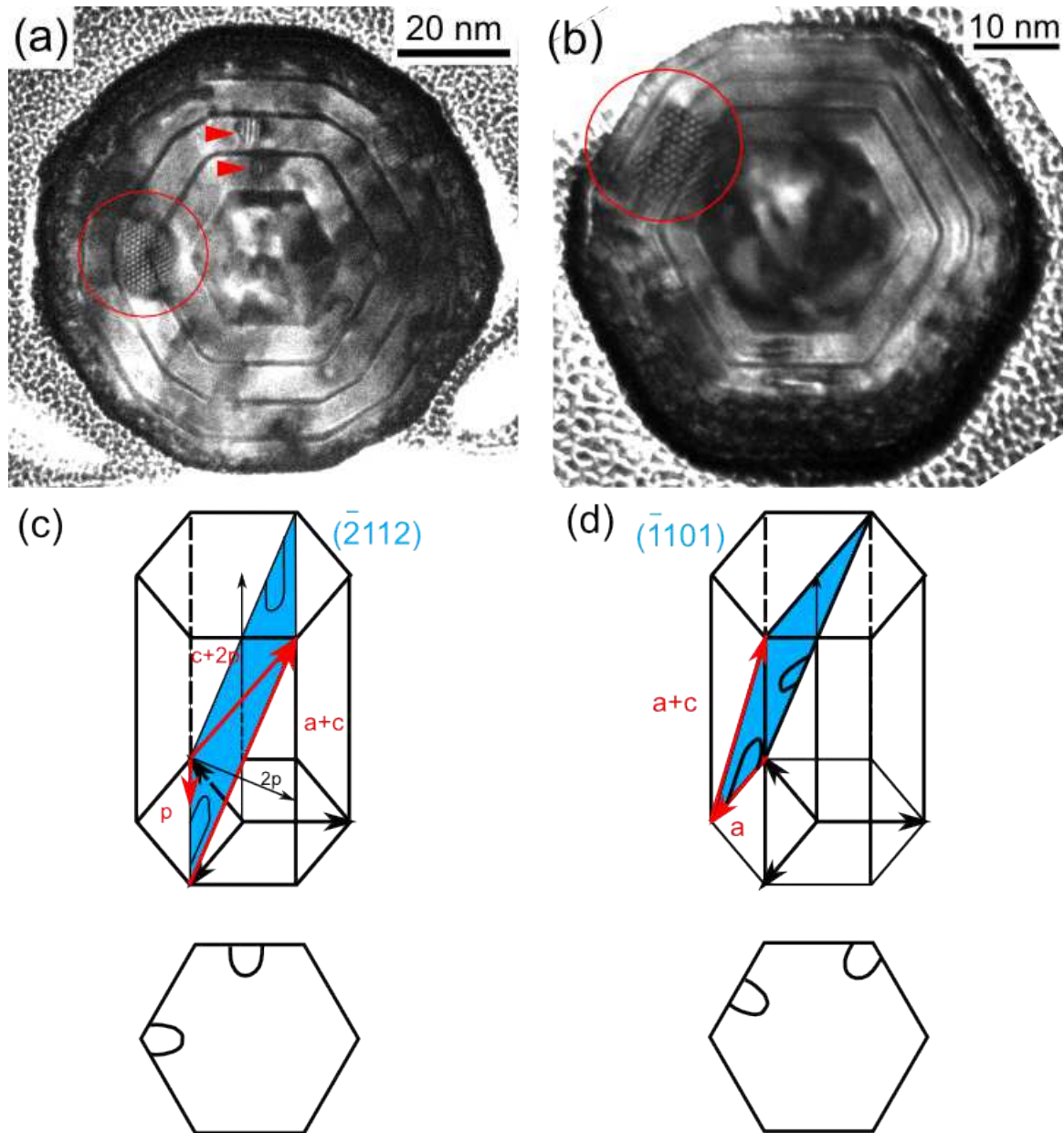


FIGURE 4.18 – (a) et (b) : images MET de deux tranches de nanofils orientées en axe de zone  $[0002]$ , avec un diaphragme objectif sur le faisceau transmis. Les triangles rouges indiquent d'autres boucles de dislocation. (c) et (d) : systèmes de glissement potentiels des boucles de dislocations entourées en rouge.

composante dans le plan  $c$  (selon  $\mathbf{a}$  ou  $\mathbf{p}$ ). Pour que ces boucles aient un rôle dans la relaxation de la contrainte selon  $\mathbf{c}$ , leur vecteur de Burgers doit aussi avoir une composante selon  $\mathbf{c}$ . D'autre part,  $\mathbf{b}$  devrait être une dislocation partielle, car une dislocation parfaite ne laisse pas de faute d'empilement (et donc de moiré) en glissant. Sur les figures 4.18 (a) et (b), d'autre boucles plus petites avec un moiré sont visibles, indiquées par des triangles rouges.

Une dislocation avec un moiré est également visible sur l'image  $g = (2\bar{1}\bar{1}0)$  en champ clair de la figure 4.16 (indiquée par une flèche rouge). La boucle de dislocation est visible également pour  $g = (10\bar{1}0)$  et  $g = (0002)$  :  $\mathbf{b}$  a une composante dans le plan  $c$  et une composante selon  $\mathbf{c}$ . Mais aucune dislocation partielle classique de la structure hexagonale compacte ( $\mathbf{b}=\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{b}=\mathbf{c}/2+\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{b}=\mathbf{c}+\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{b}=\mathbf{c}+2\mathbf{p}$ ) ne devrait présenter un contraste pour  $g = (2\bar{1}\bar{1}0)$  d'après les conditions d'extinction des fautes d'empilement (voir partie 2.3.4). L'origine de ce contraste de faute d'empilement reste donc à élucider. D'autre part, en faisant l'hypothèse que les boucles sont circulaires, et en regardant la hauteur et la largeur de la boucle sur l'image  $g = (0002)$  en champ clair (figure 4.16, flèche rouge), nous pouvons déduire un ordre de grandeur de l'inclinaison du plan pyramidal par rapport au plan de base. La dislocation a un diamètre de 23 nm et une hauteur projetée de 9 nm : nous en déduisons un angle d'environ  $23^\circ$ . Ceci correspondrait à des plans  $(01\bar{1}4)$  ( $25^\circ$  par rapport au plan  $c$ ),  $(01\bar{1}5)$  ( $20^\circ$ ),  $(11\bar{2}7)$  ( $25^\circ$ ) ou  $(11\bar{2}8)$  ( $22^\circ$ ). Ces plans ne sont pas les plus denses et sont donc à priori moins favorables que les plans  $(\bar{1}101)$  ou  $(\bar{2}112)$ . Par contre, une dislocation dans un tel plan peu incliné relaxe la contrainte selon  $\mathbf{c}$  plus efficacement que dans un plan plus incliné.

Nous observons également sur la figure 4.16 des demi-boucles de dislocations dans des plans pyramidaux, indiquées par des flèches bleues. Le glissement s'est fait alors selon la direction  $\mathbf{p}$  si les plans de glissement sont de type  $\{\bar{2}112\}$ , et selon  $\mathbf{a}$  s'ils sont de type  $\{\bar{1}101\}$  (figure 4.18 (c) et (d)). Dans une de ces boucles, un moiré est visible sur l'image en champ clair  $g = (2\bar{1}\bar{1}0)$ . Étant donné que ces demi-boucles sont visibles avec  $g = (10\bar{1}0)$  et  $g = (0002)$ , le vecteur de Burgers a une composante selon  $\mathbf{c}$  et une composante dans le plan  $c$ . Ce type de dislocations relaxe à la fois la contrainte selon  $\mathbf{a}$  et selon  $\mathbf{c}$ .

D'autre part, des lignes verticales sont visibles sur la figure 4.16 avec  $g = (10\bar{1}0)$  en faisceau faible (flèches violettes). Sur l'image  $g = (0002)$  en faisceau faible des traits verticaux discontinus sont visibles (flèche violette). Ces contrastes pourraient provenir de (demi-)boucles de dislocation dans des plans prismatiques  $(10\bar{1}0)$ . Ce type de dislocation pourrait relaxer la contrainte selon  $\mathbf{a}$ .

Enfin, nous pouvons voir sur la figure 4.18 des contrastes dus à des dislocations dans le cœur du nanofil : il y a donc également de la relaxation plastique des contraintes dans le cœur. Cependant, il n'y a pas de source de dislocation évidente dans celui-ci, étant donné la structure parfaite du nanofil de ZnO au début de la croissance de l'hétéro-structure. Nous supposons plusieurs stades dans la relaxation des contraintes pour la structure cœur-



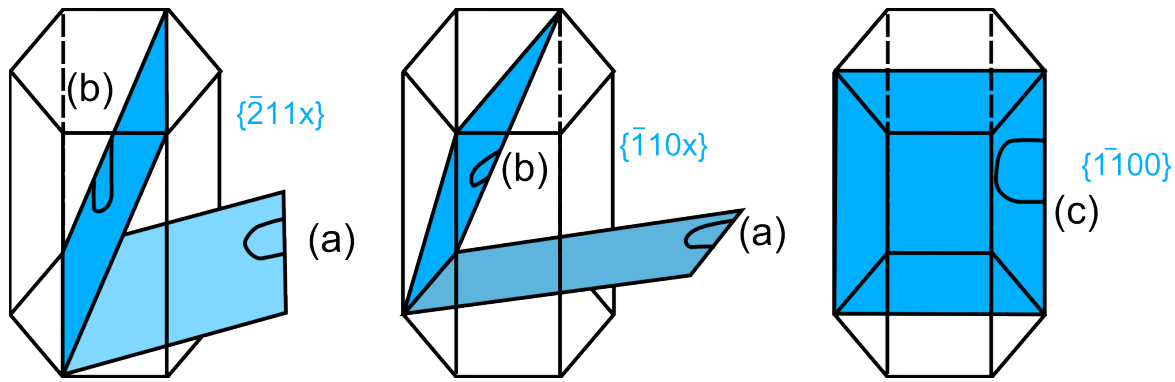


FIGURE 4.19 – (a) Glissement de boucles de dislocations sur des plans pyramidaux de bas en haut (flèches rouges sur la figure 4.16). (b) Glissement de boucles de dislocations sur des plans pyramidaux depuis le côté (flèches bleues sur la figure 4.16). Glissement de boucles de dislocations sur des plans  $m$  (flèches violettes sur la figure 4.16).

coquille. Dans une première étape, l'épaisseur de la coquille de ZnMgO est bien inférieure au rayon du cœur de ZnO : la relaxation plastique se fait alors principalement dans la coquille de ZnMgO. Ensuite, l'épaisseur de la coquille devient prépondérante par rapport au rayon du cœur : alors il peut y avoir aussi de la relaxation plastique dans le cœur, selon des mécanismes qui restent à élucider.

### Récapitulatif

Nous avons observé :

- Des (demi-)boucles de dislocations qui glissent de bas en haut dans des plans pyramidaux peu inclinés, avec un vecteur de Burgers à deux composantes, dans le plan  $c$  et une selon  $c$  (figure 4.19 (a)). Elles relaxent la contrainte selon  $c$ .
- Des demi-boucles de dislocations qui glissent depuis le côté de plans pyramidaux, avec un vecteur de Burgers à deux composantes, dans le plan  $c$  et une selon  $c$  (figure 4.19 (b)). Elles relaxent la contrainte selon  $a$  et  $c$ .
- Des (demi-)boucles de dislocations prismatiques qui relaxent la contrainte selon  $a$  (figure 4.19 (c)).
- Des fautes d'empilement à l'intérieur de certaines boucles dont le vecteur déplacement reste indéterminé.
- Des boucles de dislocations fermées du fait de l'empilement de multi-couches.
- Des dislocations dans le cœur indiquant que celui-ci participe aussi à la relaxation plastique des contraintes.

### 4.5.4 Discussion et perspectives

A la différence des couches minces, la relaxation semble plus facile dans les nanofils. En effet, les croissances de couches minces sur plans  $m$  ne montrent pas de relaxation plastique pour 200 nm de  $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}$  sur ZnO lors de la croissance par MBE [Chauveau,

communication privée]. Lors de la croissance MOVPE, des couches de  $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}$  sur  $m\text{-ZnO}$  de plus de 100 nm sont élaborées et restent contraintes élastiquement [PIERCE et al., 2011]. A plus forte composition en Mg, la relaxation se fait par des fissures. D'après les calculs de Raychaudhuri, l'épaisseur critique d'une coquille est plus grande relativement à une couche mince, car le cœur peut se déformer et stocker une partie de l'énergie élastique. Il est donc à priori surprenant d'observer la relaxation plastique dans les nanofils avec une coquille de composition moyenne  $\text{Zn}_{0,74}\text{Mg}_{0,26}\text{O}$  et d'épaisseur 50 nm. Nous pensons que la relaxation plastique des contraintes que nous observons est spécifique à la géométrie des nanofils cœur-coquille. L'existence d'une contrainte à l'intersection de deux plans de type  $m$  sur les faces latérales des nanofils (figure 4.15) peut favoriser le glissement des dislocations. Une façon de vérifier cette hypothèse serait de faire une croissance simultanée de nanofils cœur  $\text{ZnO}$  / coquille  $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}$  et une couche mince de  $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}$  sur un substrat de  $\text{ZnO}$  plan  $m$ . Avec une épaisseur d'environ 100 nm, on devrait relaxer dans le nanofil et pas dans la couche. Il serait d'autre part intéressant d'appliquer le modèle de Raychaudhuri au cas cœur  $\text{ZnO}$  / coquille  $\text{ZnMgO}$ . Nous obtiendrions ainsi pour plusieurs compositions de Mg le rayon critique en dessous duquel aucune relaxation plastique ne se produit quelle que soit l'épaisseur de la coquille, et nous aurions accès aux épaisseurs critiques de coquille en fonction du rayon du cœur. Pour aller plus loin dans l'étude des mécanismes de relaxation des contraintes, il faudrait déterminer plus précisément les plans de glissement et les vecteurs de Burgers des dislocations en jeu, en faisant des images MET selon d'autres axes de zone pour multiplier les projections. Il faudrait également étudier plus précisément la nature du moiré visible sur les images  $g = [11\bar{2}0]$ . Un échantillon modèle composé d'un cœur épais de  $\text{ZnO}$  et d'une coquille de  $\text{ZnMgO}$  seule (au lieu des 3 puits de  $\text{ZnO}$  et 4 barrières de  $\text{ZnMgO}$ ) permettrait de simplifier l'analyse : il n'y aurait pas de relaxation dans le cœur, il n'y aurait qu'une seule interface et il n'y aurait pas de boucles fermées dans les barrières.

## Conclusion

Concluons par un bref résumé et quelques perspectives technologiques. Nous avons réussi à fabriquer des nanofils de  $\text{ZnO}$  sans défauts avec des facettes  $m$  (chapitre 3). Ces nanofils ont servi de substrat à l'élaboration de multi-puits quantiques cœur coquille de  $\text{ZnO}$  avec des barrières de  $\text{ZnMgO}$ . Des puits quantiques axiaux et radiaux ont été identifiés par STEM HAADF. Leur luminescence en-dessous et au-dessus de la bande d'énergie interdite (respectivement) a été localisée par CL et expliquée par l'effet Stark confiné quantique et le confinement quantique seul, respectivement. Pour des compositions de barrière de 15% et 30%, une corrélation est trouvée entre les propriétés structurales observées par MET et l'IQE estimé par PL. Pour les hétéro-structures plus riches en Mg, les dislocations induites conduisent à une diminution de l'émission des puits à la tem-

température ambiante. Ces dislocations glissent depuis la surface dans les plans pyramidaux et prismatiques et permettent de relaxer la contrainte selon **a** et **c**. Le glissement serait favorisé par rapport aux couches minces du fait de l'état de contraintes particulier dans les nanofils cœur-coquille. Pour les hétéro-structures moins riches en Mg, un rendement quantique interne de 54% est obtenu, en accord avec l'absence de dislocations. Ce très bon rendement montre le potentiel de ZnO pour faire des LED efficaces. A condition bien sûr de résoudre le problème du dopage *p*. Dans cette perspective, le chapitre suivant est consacré à l'étude de l'implantation ionique d'azote en vue du dopage *p*.

D'un point de vue technologique, il serait intéressant de faire croître des nanofils de ZnMgO pour plusieurs raisons. D'abord, il n'y aurait pas de recombinaisons dans le cœur de ZnO mais uniquement dans les puits quantiques de ZnO. Ensuite il n'y aurait pas de désaccord de maille avec les barrières de ZnMgO : on pourrait espérer aller vers des barrières avec 36% de Mg (le maximum avant démixion) sans créer de dislocations. Le confinement serait meilleur et l'émission des puits pourrait être décalée vers l'UV plus profond. Une autre solution envisageable pour faire des barrières de ZnMgO très riches en Mg serait d'utiliser des cœurs de ZnO suffisamment petits pour qu'aucune relaxation plastique ne se produise (il faudrait estimer le rayon critique du cœur d'après le modèle de Raychaudhuri). D'autre part, des puits quantiques radiaux sur des nanofils en croissance sélective permettraient d'avoir un meilleur contrôle de la densité et de la taille des nanofils, et ainsi avoir des meilleures propriétés d'émission en terme d'intensité et de dispersion spectrale.

## Résumé

- Une hétéro-structure cœur-coquille à puits quantiques composée d'un nanofil ZnO, de quatre barrières de  $\text{Zn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}$  et de trois puits de ZnO a été fabriquée. Elle ne présente pas de défauts structuraux et a un très bon rendement quantique interne de 54%.
- Avec des barrières de  $\text{Zn}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}$ , des dislocations dues à la relaxation plastique apparaissent et nuisent au rendement des puits. Un confinement est observé dans le plan du puits (pour  $x=0,15$  également), mais celui-ci n'est pas assez fort pour localiser les porteurs à la température ambiante. Il est donc indispensable (et possible) d'avoir un matériau sans défauts pour faire des LED avec des puits ZnO.
- La relaxation des contraintes selon **a** et **c** se fait par glissement de boucles de dislocations dans les plans pyramidaux et prismatiques.
- Pour des rayons de cœur inférieurs au rayon critique, une coquille d'épaisseur infinie peut être réalisée sans relaxer les contraintes. Pour des rayons de cœur supérieurs au rayon critique, du fait de l'état de contrainte particulier des nanofils cœur-coquille, le glissement serait plus facile que dans les hétéro-structures en

couches minces.



# Chapitre 5

## Dopage de ZnO par implantation d'azote

### Sommaire

---

<b>5.1 État de l'art</b>	<b>147</b>
5.1.1 Dopage azote	147
5.1.2 Défauts d'implantation	149
<b>5.2 Implantation de ZnO massif</b>	<b>150</b>
5.2.1 Détails expérimentaux	151
5.2.2 Profils de concentration N, Zn et O	151
5.2.3 Défauts cristallins avant et après recuit	154
5.2.4 Déformation mesurée par diffraction de rayons X	163
5.2.5 Propriétés optiques et électriques	165
5.2.6 Résumé et perspectives	168
<b>5.3 Implantation de nanofils de ZnO</b>	<b>169</b>
5.3.1 État de l'art	170
5.3.2 Détails expérimentaux	171
5.3.3 Guérison des défauts structuraux avec le recuit	171
5.3.4 Évolution des propriétés optiques avec le recuit	174
5.3.5 Comparaison avec les nanofils non implantés et recuits	176

---

## Introduction

Lorsque nous avons exposé les problématiques de la thèse sur l'utilisation de ZnO pour les LED blanches (partie 1.4), nous avons expliqué la nécessité d'avoir un matériau sans défauts, qui puisse servir de substrat à l'élaboration de structure à puits quantiques. Ces points ont été traités en ce qui concerne les nanofils aux chapitres 3 et 4. L'autre point clé exposé était la réalisation du dopage  $p$  de ZnO, que nous allons aborder maintenant dans le chapitre 5.

Parmi les nombreuses approches possibles pour tenter de réaliser le dopage de type  $p$ , nous avons retenu la voie du dopage par implantation ionique d'azote. Rappelons ici les avantages de l'implantation ionique : d'abord, c'est une méthode hors d'équilibre car le dopant peut être introduit au-delà de sa solubilité. Ensuite, il est possible d'avoir un contrôle précis de la zone, de la profondeur et de la dose implantées. Par contre, cette méthode crée de nombreux défauts structuraux qui peuvent induire des recombinaisons non-radiatives des paires électron-trou [WALSH, 1977] et des propriétés électriques dégradées [WANG et al., 2006]. En général, des recuits sont effectués pour guérir ces défauts tout en activant les dopants. Il faut également noter que cette méthode a fait ses preuves pour d'autres matériaux tels que le silicium ou (Hg)CdTe [MOLLARD et al., 2011].

Dans ce chapitre, nous commencerons par un état de l'art sur le dopage azote dans ZnO, puis sur les défauts d'implantation dans ZnO et leur guérison par recuit. Nous donnerons ensuite les détails expérimentaux. Concernant les résultats, nous nous intéresserons d'abord à l'implantation du ZnO massif. Nous donnerons les profils d'implantation azote simulés et mesurés par SIMS (*secondary ion mass spectroscopy*), ainsi que les profils d'oxygène et de zinc mesurés par XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) couplée avec de l'abrasion ionique. Puis, nous présenterons les résultats sur la nature des défauts d'implantation et leur évolution avec le recuit, tels qu'observés par MET. Nous discuterons à partir de ces résultats les mécanismes de formation et de guérison des défauts. Enfin nous montrerons en quoi les mesures de déformation par DRX dans la couche implantée corroborent les observations de MET. Nous commenterons alors les propriétés optiques et électriques avant et après recuit, et ferons le lien entre les propriétés structurales, optiques et électriques. Nous verrons en conclusion que l'élimination des défauts en proche surface donne tout son intérêt à l'implantation dans les nanofils, pour lesquels le rapport surface sur volume est important. Après un état de l'art sur l'implantation de nanofils de ZnO, nous présenterons alors les résultats de MET et de cathodoluminescence (CL) concernant l'implantation azote de nanofils. Nous conclurons alors sur la faisabilité du dopage  $p$  par implantation N.



## 5.1 État de l'art

### 5.1.1 Dopage azote

Une des solutions pour obtenir le dopage  $p$  de ZnO est d'avoir un atome de la colonne V (N, P, As, Sb) en substitution de l'oxygène. Parmi ces éléments, N est théoriquement le meilleur candidat. Son rayon ionique de 1,68 Å est proche des 1,38 Å de l'oxygène [MORKOC et OZGUR, 2009], ce qui explique que son incorporation en site substitutionnel de l'oxygène (N accepteur) est plus favorable que celle en site zinc (N donneur), ce qui n'est pas le cas des autres éléments de la colonne V [PARK et al., 2002a]. D'autre part, N est l'élément le plus électro-négatif de la colonne V (3,04 sur l'échelle de Pauling, contre 2,19 pour P, 2,18 pour As et 2,05 pour Sb) [CHEMICOOL, 2011], ce qui lui permettrait de donner un trou relativement facilement. D'ailleurs, N a été utilisé avec succès comme accepteur dans ZnSe [OHKAWA et al., 1991] et dans ZnS [SVOB et al., 2000], mais il faut noter que les électronégativités de Se et S sont relativement faibles par rapport à celle de O (respectivement 2,55 et 2,58 contre 3,44). On peut également regarder les diagrammes de bande des trois matériaux et les niveaux de Fermi extrémaux pour comprendre que le dopage  $p$  est plus difficile dans ZnO que ZnS ou ZnSe (figure 1.8 page 32). Si les premiers calculs *ab-initio* donnaient des niveaux accepteurs N peu profonds dans ZnO [KOBAYASHI et al., 1983], les calculs les plus récents vont à l'encontre de cette idée, avec une énergie d'ionisation calculée de 0,33 à 1,6 eV [PARK et al., 2002a ; LYONS et al., 2009 ; CUI et BRUNEVAL, 2010 ; LANY et ZUNGER, 2010]. Dans une publication récente [TARUN et al., 2011], une émission à 1,7 eV est mesurée par PL, et est attribuée à  $N_O$  avec l'énergie d'ionisation calculée à 1,3 eV [LYONS et al., 2009]. D'autres groupes trouvent une énergie d'ionisation pour  $N_O$  autour de 600 meV [SCHMIDT et al., 2010 ; LAUTENSCHLAEGER et al., 2011]. A température ambiante, le ratio entre le nombre de trous et le nombre d'atomes accepteurs est donné par  $\exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)$ , avec  $E_i$  l'énergie d'ionisation,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Pour faire une LED, la densité de trous désirée est de l'ordre  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (ou plus). Pour une énergie d'ionisation de 330 meV, il est possible d'atteindre une concentration de trous raisonnable avec une forte concentration d'azote : avec 1% d'azote, on obtient  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  trous. Par contre, la densité de trous est négligeable à l'ambiante avec une énergie d'ionisation au dessus de 400 meV quelle que soit la concentration d'azote. Bien que l'azote soit peu soluble dans ZnO ( $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à 850°C d'après [KOMATSU et al., 2002], de quelques  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à 440°C à moins de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  à 950°C d'après [SUMIYA et al., 2003 ; TSUKAZAKI et al., 2004]), ce problème peut être contourné par l'implantation ionique qui est une méthode hors équilibre.

Malgré ces difficultés pressenties, une LED à partir d'une hétérojonction simple ZnO / ZnMgO a été fabriquée par MBE à 900°C, avec un dopage azote à partir de  $\text{NH}_3$  [NAKAHARA et al., 2010]. De plus, plusieurs publications font état d'un niveau accepteur lié

à l'azote à environ 180 meV de la bande de valence, que ce soit lors de l'implantation [REUSS et al., 2004 ; XIONG et al., 2005 ; WENCKSTERN et al., 2006 ; STICHTENOTH et al., 2008 ; PAN et al., 2009 ; KENNEDY et al., 2010], lors de la diffusion [MEYER et al., 2005] ou lors du dopage *in situ* [ZEUNER et al., 2002 ; YAMAUCHI et al., 2004 ; LIU et al., 2011a]. Lautenschlaeger *et al.* ont proposé qu'un complexe avec deux atomes d'azote et un atome d'hydrogène explique cette énergie d'ionisation relativement faible. Ceci est contraire à l'idée répandue, vraie pour ZnSe par exemple, selon laquelle H passiverait le dopage en formant N-H, et qu'il faudrait un recuit pour activer l'accepteur azote [KAMATA et al., 1993 ; OGATA et al., 1996]. Ce niveau accepteur à 180 meV lié à l'azote est déduit de l'observation d'une raie donneur-accepteur (DAP *donor acceptor pair*) vers 3,235 eV en PL (cette énergie peut varier légèrement car elle dépend de la contrainte dans le matériau et de la puissance d'excitation du laser), ou est déterminée par DLTS (*deep level transient spectroscopy*) dans le cas de la publication de Von Wenckstern *et al.* Cette DAP due à un accepteur lié à l'azote est dans l'état actuel de la littérature l'hypothèse la plus plausible. Cependant, on peut noter deux publications moins solides (pas d'études PL en puissance et température) à propos de ZnO implanté azote, qui notent la présence d'une raie vers 3,23 eV, mais attribuent cependant une autre raie vers 3,09 eV à la recombinaison DAP liée à l'accepteur azote [ADEKORE et al., 2007 ; KENNEDY et al., 2010]. D'autres travaux parlent de la raie à 3,31 eV qui serait due à une recombinaison entre un électron de la bande de conduction et un accepteur neutre (eA0) [LOOK et al., 2002 ; SUN et al., 2007], mais cette attribution est fortement mise en doute [SCHIRRA et al., 2008], comme nous l'avons déjà discuté dans la partie 3.6. Enfin, une publication à propos de ZnO dopé azote *in situ* lors de la croissance MBE fait état d'une DAP à 3,16 eV [TAMURA et al., 2003].

Malgré cette présence d'un accepteur lié à l'azote, ZnO implanté azote reste de type *n* en général [REUSS et al., 2004 ; CHEN et al., 2004 ; BORSETH et al., 2008], ou alors isolant : une structure métal (contact électrique) / isolant (ZnO implanté) / semi-conducteur (substrat de ZnO) (structure MIS) est formée [ALIVOV et al., 2004 ; WANG et al., 2006]. Trois groupes pensent avoir réalisé une jonction *p-n* grâce au dopage *p* par l'implantation azote [WENCKSTERN et al., 2006 ; ADEKORE et al., 2007 ; GU et al., 2008]. Cependant, avec leurs températures de recuit relativement faibles, on peut penser que les couches implantées restent très résistives. D'autre part, les spectres d'électroluminescence sont très bruités, indiquant la piètre qualité de la LED [ADEKORE et al., 2007 ; GU et al., 2008]. Il est possible que les LED soient des structures MIS.

Enfin, un dernier point important à prendre en compte est la compensation des accepteurs azote. Différents mécanismes existent : pour une faible concentration d'azote, la compensation se ferait par des lacunes d'oxygène, et pour une forte concentration d'azote par le zinc en site oxygène [LEE et al., 2001b]. La présence de N<sub>2</sub> [LEE et al., 2001b ; NICKEL et GLUBA, 2010] est un autre mécanisme de compensation. En plus, la formation de N<sub>2</sub> est favorisée à l'équilibre thermodynamique, et N<sub>2</sub> est un très bon donneur,

d'après les calculs *ab-initio* [CUI et BRUNEVAL, 2010 ; GAO et al., 2010]. La présence de  $N_2$  a d'ailleurs été mesurée par XAFS (*X-ray absorption fine structure*) : une couche de ZnO fabriquée par MBE à 450°C et dopée par un plasma de  $N_2$  contient  $N_O$ , qui se transforme en  $N_2$  avec un recuit à 800°C pendant trois minutes [FONS et al., 2006]. D'autres auteurs confirment par XAFS la présence plus importante de  $N_2$  lors d'un recuit post-implantation [HOFFMANN et PETTENKOFER, 2011]. Il est donc nécessaire de déterminer une température de recuit suffisamment basse pour ne pas désactiver les dopants, mais suffisamment haute pour permettre de guérir les défauts d'implantation.

En résumé, l'azote en site O serait un accepteur profond, alors qu'un complexe N-H-N serait un accepteur avec une énergie d'ionisation raisonnable de 180 meV. La signature de ce complexe est généralement observée sous la forme d'une raie de type DAP à 3,235 eV en PL. A l'équilibre thermodynamique,  $N_2$  est susceptible de se former, ce qui conduit à la formation d'un donneur.

### 5.1.2 Défauts d'implantation

Nous allons maintenant nous intéresser aux types de défauts induits par l'implantation et à leur guérison avec le recuit, d'abord brièvement pour Si (matériau à liaisons covalentes) et (Hg)CdTe, et ensuite de manière détaillée pour ZnO irradié aux ions ou aux électrons.

Il nous apparaît important de mentionner le cas de l'implantation du silicium, car son dopage par implantation est répandu dans l'industrie de la microélectronique, et il a donc été très étudié par la communauté scientifique. Le type de défauts induits par implantation dépend notamment de la dose. A faible dose ( $< 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), ni matériau amorphe, ni dislocations ne sont observés ; à dose intermédiaire ( $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), des dislocations apparaissent ; et à forte dose ( $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ), le matériau devient amorphe avec la formation de boucles de dislocations à l'interface matériau amorphe / matériau cristallin lors du recuit [JONES et al., 1995]. Le recuit de ces défauts a été observé, et nous discuterons dans la partie 5.2.3 des similitudes avec ZnO.

(Hg)CdTe est un matériau II-VI, la comparaison avec ZnO peut donc être instructive. Des auteurs étudient les défauts dans CdTe implanté : des boucles de dislocation sont observées [LEO et RUALT, 1993], mais il n'y a pas de formation d'amorphe comme pour Si, Ge, GaAs, *etc.*, ce qui est attribué à la forte ionicité de CdTe [RISCHAU et al., 2011]. Dans  $Hg_{0,76}Cd_{0,24}Te$  implanté avec de l'arsenic à 360 keV, de petites boucles d'implantation et des dislocations linéaires sont observées par MET [MOLLARD et al., 2011]. Après un recuit d'une heure à 420°C, les auteurs montrent que ces défauts disparaissent complètement. Pour des recuits intermédiaires, on s'aperçoit que la densité des dislocations diminue tandis que leur taille augmente. Une jonction p-n est fabriquée grâce à ce dopage p par implantation.

Concernant ZnO, les défauts induits par irradiation varient selon le type d'irradiation

(électronique ou ionique) et dans le cas de l'irradiation ionique selon l'élément implanté. Lors de l'implantation ionique d'arsenic suivie d'un recuit, des cavités peuvent être créées [COLEMAN et al., 2005], ou des précipités de  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ , As, ou  $\text{As}_2\text{O}_3$  [KRAUSE et al., 2011]. Des précipités sont créés lors de l'implantation de cobalt ou de nickel [ZHOU et al., 2008]. Bien qu'en général l'implantation ionique ne rende pas ZnO amorphe, le cas particulier de l'implantation de silicium conduit à l'amorphisation de ZnO [KUCHEYEV et al., 2003]. L'amincissement par bombardement ionique avec des ions argons accélérés à quelques kV provoque la formation de boucles de dislocation dans les plans de base avec un vecteur de Burgers  $\mathbf{b}=\mathbf{c}/2+\mathbf{p}$  [COUDERC et al., 1995]. L'irradiation électronique d'une lame mince de ZnO crée des boucles de dislocation dans les plans de base avec  $\mathbf{b}=\mathbf{c}/2$ , et des boucles dans les plans prismatiques avec  $\mathbf{b}=\mathbf{a}$  [YOSHIE et al., 1980]. Il semble que des boucles de dislocations soient aussi formées durant l'implantation d'or, mais les auteurs notent qu'une étude de MET détaillée serait nécessaire [KUCHEYEV et al., 2003]. Les défauts induits par l'implantation d'azote, et parfois leur évolution avec le recuit ont aussi été étudiés. Une étude RBS (*Rutherford backscattering spectrometry*) indique que la concentration absolue de défauts est beaucoup plus faible dans ZnO que dans GaN [LORENZ et al., 2005]. Il est déduit d'une étude de DRX que la qualité cristalline est retrouvée après un recuit à 800°C [ADEKORE et al., 2007]. Des études de spectroscopie d'annihilation de positons montrent que des groupes de lacunes se forment, et examinent le comportement de ces lacunes avec le recuit [CHEN et al., 2004 ; CHEN et al., 2005 ; BORSETH et al., 2008 ; DONG et al., 2010]. Enfin, une publication montre des images MET d'une couche de ZnO déposée par ablation laser sur saphir, puis implantée avec de l'azote. Cette étude ne permet pas d'identifier les défauts d'implantation, car la préparation d'échantillon fait très probablement intervenir un amincissement par les ions argon : en conséquence, de nombreux défauts d'implantation sont visibles même sur les échantillons non implantés [MYERS et al., 2011].

Dans le cas particulier de l'implantation d'azote, la nature cristallographique des défauts étendus induits n'est donc pas déterminée, et l'effet du recuit sur les défauts étendus n'a pas été observé par MET. Nous allons donc nous intéresser à l'étude par MET de ces défauts et de leur évolution avec le recuit. De plus nous couplons l'étude de la guérison des défauts structuraux avec celle des propriétés optiques et électriques du matériau.

## 5.2 Implantation de ZnO massif

Nous présentons dans cette partie les résultats sur l'implantation de ZnO massif, qui ont été publiés dans *Journal of Applied Physics* (exceptés les résultats de PL et XPS) [PERILLAT-MERCEROZ et al., 2011].

### 5.2.1 Détails expérimentaux

Nous avons étudié deux échantillons obtenus à partir de substrats de ZnO crus par croissance hydrothermale et fournis par Crystec. L'un est seulement implanté, l'autre est implanté puis recuit. Nous avons réalisé des implantations de N<sup>+</sup> à 0°C sur les faces O (c'est-à-dire sur les faces (000 $\bar{1}$ )). Les échantillons sont inclinés de 7° par rapport au faisceau d'ions pour éviter la canalisation. Le flux utilisé est de  $1,15 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Il a été montré pour ZnO que ce paramètre n'avait quasiment pas d'influence sur la quantité de défauts produits [AZAROV et al., 2007]. Nous avons réalisé trois implantations successives à 50, 120 et 200 kV avec des doses respectives de  $4 \cdot 10^{14}$ ,  $8 \cdot 10^{14}$  et  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le second échantillon est recuit à 900°C durant 15 min sous O<sub>2</sub> à pression atmosphérique.

La préparation d'échantillons est faite sans amincissement ionique pour éviter les artefacts : les ions argons accélérés à 5 kV sont connus pour introduire des défauts [COUDERC et al., 1995]. Bien que ces défauts puissent être minimisés avec une abrasion finale à faible tension [VENEGUES et al., 2008], nous avons préféré la technique de polissage en biseau [VOYLES et al., 2003]. Les images MET ont été faites sur le microscope Jeol 4000 EX. Les images STEM ont été faites sur le microscope FEI Titan. Les mesures DRX ont été faites par Patrice Gergaud sur un diffractomètre Panalytical Xpert MRD comprenant des mesures 3 axes avec l'utilisation d'un monochromateur Ge 220 4 champs, un analyseur Ge 220 trois champs, et la radiation K du Cu à 1.540 598 Å. Les mesures PL ont été faites par Pascal Marotel, et certains des résultats de PL présentés sont détaillés dans sa thèse [MAROTEL, 2011]. Les mesures électriques mentionnées ont été réalisées par Stéphane Brochen dans le cadre de sa thèse.

### 5.2.2 Profils de concentration N, Zn et O

La figure 5.1 montre les profils d'azote mesurés par SIMS avant et après recuit dans des substrats de ZnO implantés, et le profil simulé avec le logiciel SRIM [ZIEGLER et al., 2010]. Les mesures SIMS et les simulations sont en bon accord. La concentration mesurée par SIMS est un peu plus importante que la concentration simulée, ce qui pourrait être dû à un étalonnage imparfait du SIMS. Les échantillons recuit et non recuit ont presque le même profil d'azote. On peut donc déduire que la diffusion d'azote depuis la zone implantée dans la profondeur du substrat, ou vers la surface, est négligeable lors d'un recuit à 900°C pendant quinze minutes. La concentration d'azote est de quasiment  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à 900°C, ce qui est bien supérieur à la solubilité déterminée expérimentalement à l'équilibre qui est de l'ordre de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Cette solubilité est déterminée soit lors d'essais d'incorporation d'azote *in situ* [SUMIYA et al., 2003 ; TSUKAZAKI et al., 2004], soit lors d'un recuit post-implantation d'une durée de 200 h [KOMATSU et al., 2002 ; SUMIYA et al., 2003 ; TSUKAZAKI et al., 2004]. Nous en déduisons que nous ne sommes pas à l'état d'équilibre, et que de ce point de vue l'implantation offre l'avantage d'introduire

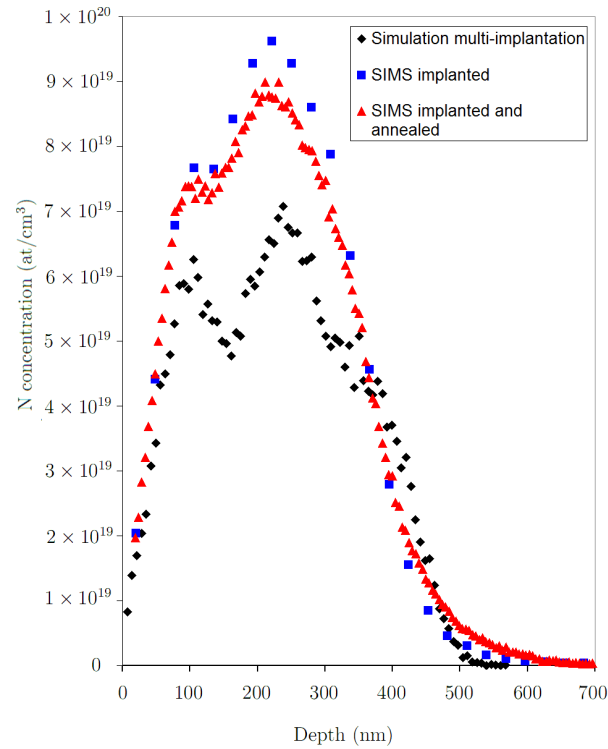


FIGURE 5.1 – Profils de concentration d'azote. Simulé avec le logiciel SRIM [ZIEGLER et al., 2010] et mesuré par SIMS pour un substrat implanté et pour un substrat implanté et recuit.

une grande quantité d'azote. C'est un bon point étant donné que l'énergie d'ionisation attendue est relativement grande.

Intéressons nous maintenant à la stœchiométrie des substrats, brut et implantés, avant et après recuit. Un premier renseignement est donné par la couleur du substrat : il a été remarqué par plusieurs auteurs qu'un recuit sous atmosphère de zinc donnait une couleur jaune voire rouge à un cristal de ZnO, alors qu'un recuit sous oxygène ou sous air rendait ce même cristal transparent [IRMSCHER et al., 2009]. Il n'est pas très bien établi si la coloration est due à des défauts ponctuels (lacunes d'oxygène et interstitiels de zinc) ou

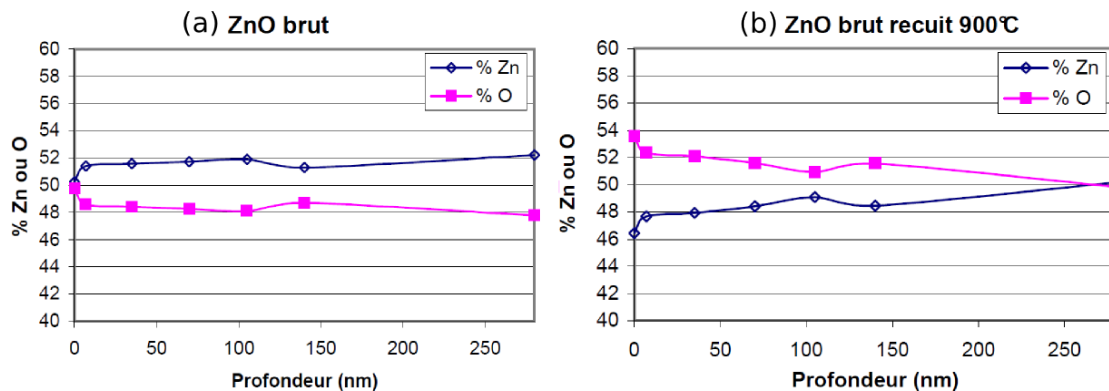


FIGURE 5.2 – Stœchiométrie de zinc et d'oxygène déterminée par XPS pour (a) un substrat brut, (b) un substrat brut recuit sous O<sub>2</sub> à 900°C pendant 15 min.



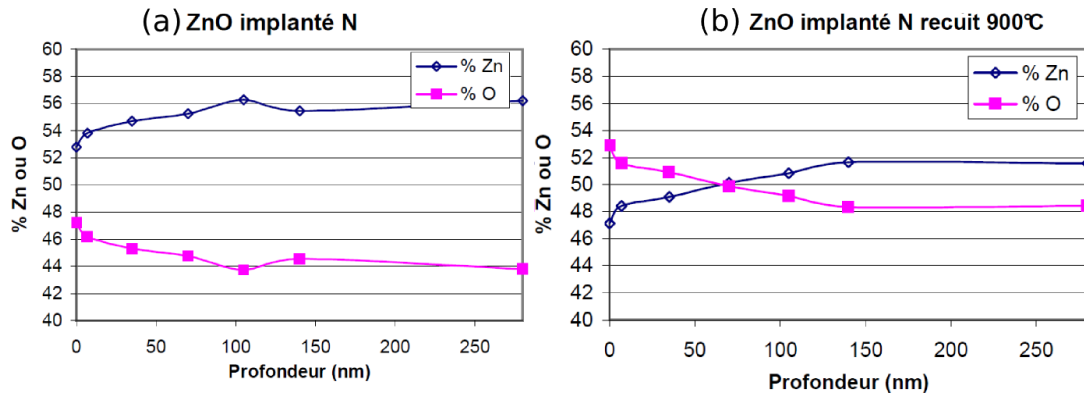


FIGURE 5.3 – Stœchiométrie de zinc et d'oxygène déterminée par XPS pour (a) un substrat implanté azote, (b) un substrat implanté azote et recuit sous  $O_2$  à  $900^\circ C$  pendant 15 min.

à des précipités de zinc dans ZnO. Dans notre cas, les substrats commerciaux sont plus ou moins jaunes pâles lorsqu'ils sont reçus. Après implantation, ils sont tous jaunes, de manière plus marquée que les substrats bruts. Et après recuit sous oxygène, ils retrouvent leur couleur d'origine. Cette première observation tendrait à montrer que les substrats bruts sont légèrement riches en zinc, que les substrats implantés sont relativement plus riches en zinc, et que le recuit sous oxygène permet de retrouver une stœchiométrie proche du substrat brut.

Nous avons effectué des mesures XPS pour déterminer la stœchiométrie de ZnO en proche surface. Un faisceau d'ions argons focalisé permet d'abraser le matériau sur quelques dizaines de nanomètres pour connaître la composition dans la profondeur. La vitesse d'abrasion n'a pas été calibrée mais nous avons un ordre de grandeur grâce à une vitesse donnée dans la littérature : l'abrasion par les ions argons à 2 keV se fait à 4 nm/min, nous prenons donc comme ordre de grandeur de vitesse 7 nm/min car les ions sont accélérés à 3,5 keV dans notre cas [KUCHEYEV et al., 2003]. Un échantillon de ZnO brut a été mesuré à la fois en XPS et par RBS (*Rutherford backscattering spectrometry*). Les deux mesures sont du même ordre de grandeur, avec 53% de Zn mesuré par XPS, et  $55\% \pm 2$  de zinc mesuré par RBS. Même si la précision des mesures XPS peut être mise en cause, nous confirmons par RBS que des écarts de plusieurs % existent par rapport à la stœchiométrie idéale. De plus, nous voyons sur la figure 5.2 que la stœchiométrie mesurée par XPS passe de 52% de zinc avant recuit à 52% d'oxygène après recuits sous oxygène : un écart de 2% est donc bien significatif.

Les résultats pour un substrat brut, et brut recuit sont donnés dans la figure 5.2 (a) et (b). Le substrat brut est légèrement riche en zinc (52%) sur toute la profondeur sondée, alors qu'après recuit sous oxygène, le substrat devient plus riche en oxygène en surface (54%) jusqu'à atteindre 50% dans la profondeur du substrat ( $\sim 250$  nm). Lors de l'implantation, nous voyons que le substrat devient encore plus riche en zinc, jusqu'à 56% (figure 5.3 (a)). Lors du recuit sous oxygène, nous remarquons que l'échantillon devient

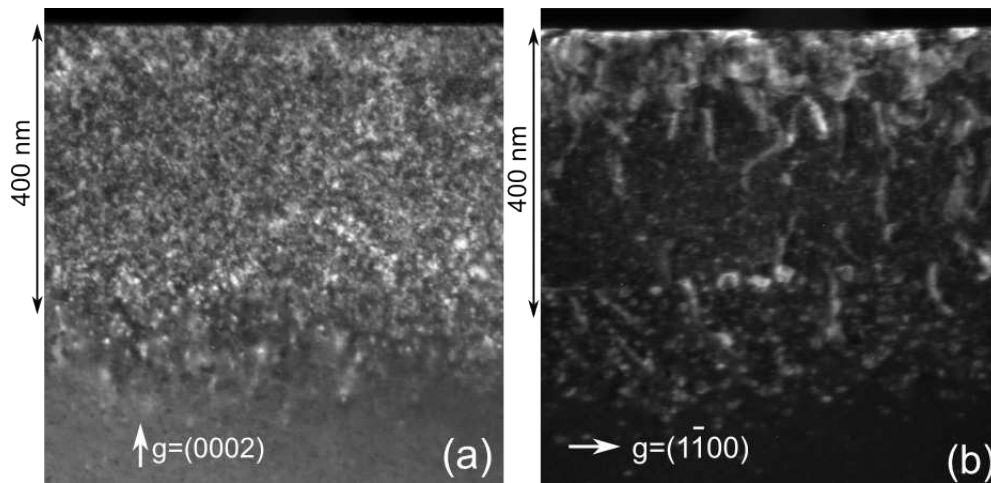


FIGURE 5.4 – Images MET en faisceau faible en vue transverse d'un substrat de ZnO implanté.

plus riche en oxygène en surface (53% d'oxygène), puis retrouve un pourcentage de zinc plus important dans la profondeur, à 52% de zinc (figure 5.3 (b)). Nous trouvons donc des résultats cohérents avec les observations sur la coloration des substrats.

L'évaporation d'oxygène à cause de l'implantation avait déjà été remarquée, lors de l'implantation de ZnO par de l'or [KUCHEYEV et al., 2003]. De plus, un autre auteur note que le substrat devient « marron » après implantation, puis moins marron après recuit sous vide [XIONG et al., 2005]. Ce déficit d'O n'est pas positif pour le dopage  $p$ , car les lacunes d'oxygène et les interstitiels de zinc peuvent le compenser. C'est pourquoi nous avons opté pour des recuits sous oxygène, qui permettent d'inverser la stœchiométrie, mais en surface seulement.

### 5.2.3 Défauts cristallins avant et après recuit

#### 5.2.3.1 Avant recuit

La figure 5.4 montre les défauts créés par l'implantation d'azote dans ZnO. Nous allons détailler dans les paragraphes suivants les trois types de défauts observés :

- Des boucles de dislocations basales, visibles entre 0 et 400 nm sous la surface, visibles sur la figure 5.4 (a).
- Des boucles de dislocations prismatiques, visibles sur la figure 5.4 (b) pour des profondeurs supérieures à 400 nm.
- Des dislocations lignes, visibles sur la figure 5.4 (b).

Il est également important de noter l'absence de ZnO amorphe. Il est courant, notamment pour les matériaux covalents comme le silicium, de rendre le matériau amorphe lors de l'implantation. Dans le cas de ZnO, il a été démontré que même à basse température et avec des éléments lourds, il n'y avait pas d'amorphisation [KUCHEYEV et al., 2003]. Cela a été attribué à la forte ionicité des liaisons chimiques [TRACHENKO et al., 2005].



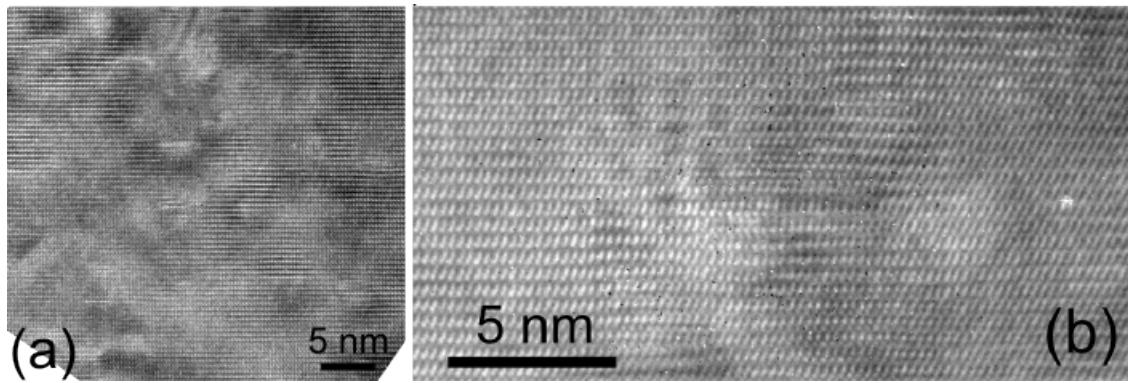


FIGURE 5.5 – (a) (b) Images MET haute-résolution en axe de zone  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  de boucles de dislocation basales dans la zone 0-400 nm. (b) Zoom sur une seule boucle. Les plans (0001) sont horizontaux.

**Boucles basales** Sur l'image faisceau faible avec  $\mathbf{g} = (0002)$  (figure 5.4 (a)), des contrastes enchevêtrés blancs et noirs dus à des boucles de dislocations sont visibles entre 0 et 400 nm. Ces profondeurs correspondent à la zone où la concentration d'azote est maximale (Fig. 5.1). Le plan d'habitat des boucles dans cette zone est identifié sur les images MET haute-résolution en vue transverse (figure 5.5). On peut discerner l'insertion d'un plan (0001) supplémentaire, qui indique que les boucles sont basales et de type interstitielles. Le diamètre moyen des boucles est estimé à 5 nm. A cause de la forte densité et du faible diamètre de ces boucles, leur vecteur de Burgers est difficile à déterminer sans ambiguïté à partir d'une analyse  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$  ou à partir des images haute résolution. Sur l'image  $\mathbf{g} = (1\bar{1}00)$  (figure 5.4 (b)), les boucles basales ont un contraste faible. Cela peut être dû à un contraste résiduel où  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{u} \neq 0$  même si  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$  (avec  $\mathbf{u}$  le vecteur unité tangent à la ligne de dislocation). Dans ce cas le vecteur de Burgers  $\mathbf{b}$  est égal à  $\mathbf{c}/2$ . Ou alors c'est un contraste dû au fait que la dislocation n'est pas éteinte,  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \neq 0$ . Alors le vecteur de Burgers serait  $\mathbf{c}/2 + \mathbf{p}$ . Ce sont les deux possibilités pour des boucles basales dans la structure hexagonale (voir partie 2.3.4), mais nous ne sommes pas en mesure de les discriminer à ce stade.

**Boucles prismatiques** Des boucles de dislocations sont visibles sur les images  $\mathbf{g} = (1\bar{1}00)$ , à des profondeurs comprises entre 400 et 550 nm, là où la concentration d'azote est relativement plus faible d'après les mesures SIMS (figure 5.4 (b)). La figure 5.6 montre une image plus précise de cette zone à une profondeur de 400 nm. Des boucles prismatiques sont visibles sur les images  $(1\bar{1}00)$  mais pas sur les images (0002), ce qui indique que leur vecteur de Burgers est dans les plans (0001). Puisqu'on ne voit pas de faute d'empilement à l'intérieur des boucles sur les images  $(1\bar{1}00)$ ,  $\mathbf{b}$  n'a pas de composante selon  $\mathbf{p}$ . Le vecteur de Burgers de ces boucles est donc  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$ . Dans la littérature, des boucles prismatiques avec  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$  sont communément observées dans les matériaux hexagonaux, comme du magnésium trempé [HILLAIRET et al., 1970], ou des matériaux irradiés aux électrons, neutrons ou ions comme Zr [JOSTSONS et al., 1977], Co [FOLL et WILKENS, 1977], SiC

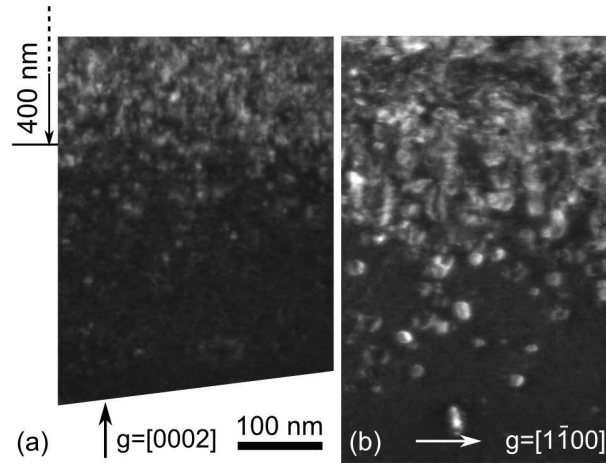


FIGURE 5.6 – Images MET en faisceau faible sur la zone à 400nm : boucles prismatiques.

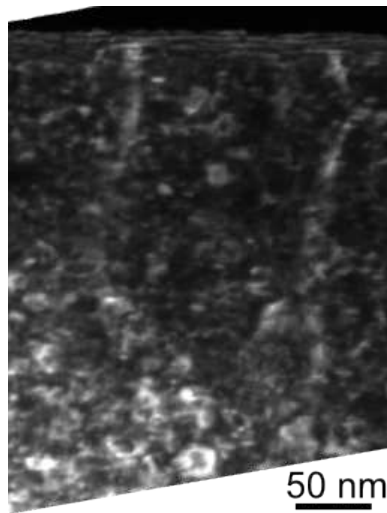


FIGURE 5.7 – Image MET en faisceau faible avec  $g = (1\bar{1}00)$  dans la zone 0-400 nm montrant de nombreuses petites boucles basales, quelques boucles prismatiques, et deux grandes dislocations lignes.

[WONG-LEUNG et al., 2008] et ZnO [YOSHIE et al., 1980].

Nous notons également la présence de quelques dislocations prismatiques avec les dislocations basales dans la zone 0-400 nm (figure 5.7).

**Dislocations lignes** Des dislocations lignes sont visibles sur les images  $(1\bar{1}00)$  mais sont éteintes sur les images  $[0002]$  (figure 5.4). Leur vecteur de Burgers est donc dans les plans  $(0001)$ . On les voit aussi sur les images en vue plane 5.8. Deux dislocations lignes sont visibles pour  $\mathbf{g} = (0\bar{1}10)$  et  $\mathbf{g} = (1\bar{1}00)$ , et sont éteintes pour  $\mathbf{g} = [10\bar{1}0]$ . Il en résulte que le vecteur de Burgers de ces dislocations est  $\mathbf{b} = 1/3[\bar{1}2\bar{1}0] = \mathbf{a}$ .

### 5.2.3.2 Après recuit

Après recuit à 900°C pendant 15 min, les boucles basales (figure 5.9 (a)) et les dislocations lignes (figure 5.9 (b) et (c)) sont encore observées, mais les boucles prismatiques ne

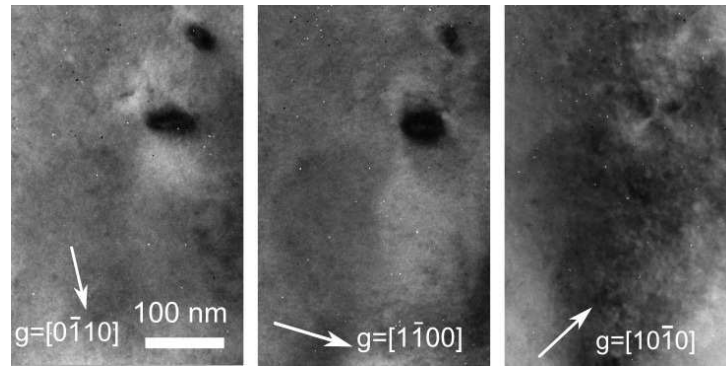


FIGURE 5.8 – Images MET en champ clair de la couche de ZnO implantée avant recuit, en vue plane.

sont plus visibles. Le diamètre des boucles basales a augmenté, et la densité de ces boucles a diminué. Le diamètre moyen est passé de 5 à 21 nm. Un autre effet remarquable est la disparition complète des boucles dans une zone de 65 nm en sous-surface (figure 5.9). La plus faible densité et le plus gros diamètre des boucles nous permettent de déterminer leur vecteur de Burgers plus précisément qu'avant recuit. Toutes les boucles basales sont visibles pour  $\mathbf{g} = (0002)$  et  $\mathbf{g} = (10\bar{1}0)$ . Donc  $\mathbf{b}$  a une composante selon  $[0001]$  et une composante dans le plan  $(0001)$ . Le même nombre de boucles est visible pour  $\mathbf{g} = (0002)$  et  $\mathbf{g} = (10\bar{1}0)$ , alors que seulement 2/3 des boucles sont visibles pour  $\mathbf{g} = (2\bar{1}\bar{1}0)$ . On peut en conclure que le vecteur de Burgers des boucles basales est  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2 + \mathbf{p}$ . De plus, les « Moiré » à l'intérieur des boucles sur les images  $(10\bar{1}0)$  indiquent la présence d'une faute d'empilement avec un vecteur de déplacement selon  $\mathbf{p}$ . Un zoom sur une boucle basale avec de telles franges est montré sur la figure 5.9 (b). Sur la figure 5.10 (a), une image STEM en champ clair montre les boucles de dislocations basales à faible grandissement. Sur la figure 5.10 (b), une image STEM haute résolution montre le côté de la boucle basale de la figure 5.10 (a). Un plan atomique supplémentaire (marqué par une flèche) est visible : les boucles sont de type interstitiel comme avant recuit.

Des dislocations lignes traversant la couche implantée sont visibles sur les images  $(2\bar{1}\bar{1}0)$ , mais certaines d'entre elles sont éteintes sur les images  $(10\bar{1}0)$ , et aucune n'est visible sur les images  $(0002)$ . En conséquence, elles ont un vecteur de Burgers  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$  comme avant recuit.

### 5.2.3.3 Mécanismes de formation et guérison des dislocations

Le tableau 5.1 résume les observations MET des défauts obtenus par nous mêmes [PERILLAT-MERCEROZ et al., 2011] pour de l'implantation d'azote, par Yoshiie *et al.* [YOSHIIE et al., 1980; YOSHIIE et al., 1983] pour l'irradiation électronique de lames minces de ZnO pur et par Couderc *et al.* [COUDERC et al., 1995] pour de l'implantation d'argon dans du ZnO dopé Bi-Mn-Ti. Toutes les boucles basales sont de types interstitielles, tandis que les boucles prismatiques sont seulement supposées être de type

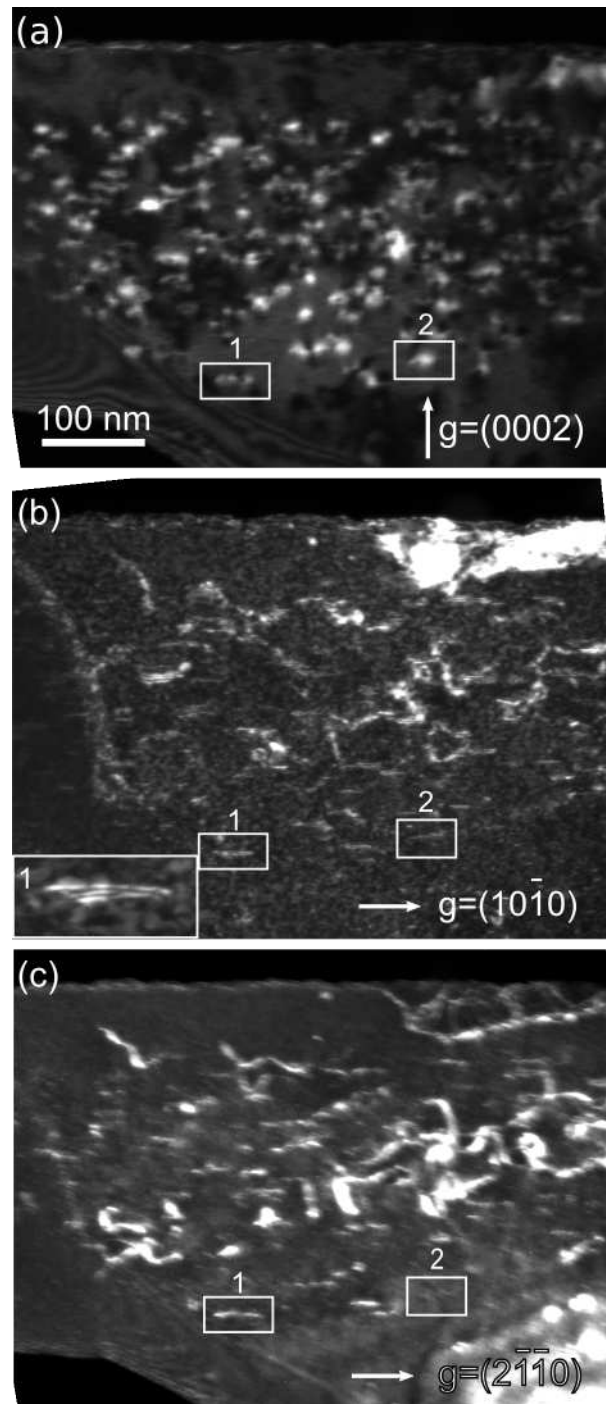


FIGURE 5.9 – Images MET en faisceau faible d'un substrat de ZnO implanté et recuit à 900°C pendant 15 min avec (a)  $g = (0002)$ , (b)  $g = (10\bar{1}0)$  et (c)  $g = (2\bar{1}\bar{1}0)$ .

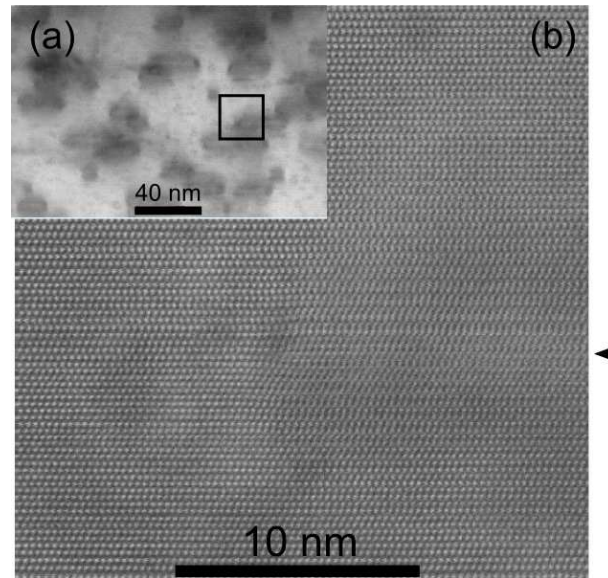


FIGURE 5.10 – (a) Image STEM en champ clair à faible grandissement des boucles basales après implantation et recuit à 900°C pendant 15 min, et (b) image STEM HAADF haute-résolution d'un côté d'une boucle, correspondant à la zone marquée par un rectangle dans (a), selon l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$

	[PERILLAT-MERCEROZ et al., 2011]  Implantation N 50 à 200 keV ZnO avec $0 < C_N < 0,22\%$	[YOSHIIIE et al., 1980] [YOSHIIIE et al., 1983] Irradiation électronique 700 keV lame mince de ZnO pur	[COUDERC et al., 1995]  Implantation Ar 5 keV $Zn_{97,4}Bi_1Mn_1Ti_{0,6}O$
ZnO irradié	- Boucles basales interstitielles avec $\mathbf{b}=\mathbf{c}/2$ ou $\mathbf{b}=\mathbf{c}/2+\mathbf{p}$ (ambiguïté) pour la zone à fort $C_N$ - Boucles prismatiques avec $\mathbf{b}=\mathbf{a}$ pour la zone à faible $C_N$	- Boucles basales interstitielles avec $\mathbf{b}=\mathbf{c}/2$ - Boucles prismatiques avec $\mathbf{b}=\mathbf{a}$	- Boucles basales interstitielles avec $\mathbf{b}=\mathbf{c}/2+\mathbf{p}$
ZnO irradié  et recuit	- Boucles basales interstitielles avec $\mathbf{b}=\mathbf{c}/2+\mathbf{p}$ - A 900°C, plus de boucles prismatiques et plus de boucles près de la surface	- Moins de boucles prismatiques  - Plus de boucles si $T > 800^\circ\text{C}$	

TABEAU 5.1 – Comparaison de nos résultats avec la littérature. Types de boucles de dislocations observées par MET dans du ZnO irradié (par des électrons ou des ions) avant et après recuit. La concentration d'azote est notée  $C_N$ .

	Énergie de migration	Température de mobilité
Zn <sub>i</sub>	0,57 eV	-54°C
O <sub>i</sub>	0,87 ou 1,14 eV	62 ou 166°C
V <sub>Zn</sub>	1,40 eV	266°C
V <sub>O</sub>	2,36 eV	636°C

TABLEAU 5.2 – Barrières d'énergie nécessaires à la mobilité des défauts ponctuels intrinsèques de ZnO (zinc interstitiel, oxygène interstitiel, lacune de zinc, lacune d'oxygène) et températures correspondantes d'après Janotti *et al.* [JANOTTI et WALLE, 2007].

interstitiel.

**Formation des boucles de dislocation interstitielles** Les calculs *ab-initio* montrent que les défauts ponctuels intrinsèques (lacunes et interstitiels de Zn et O) sont très mobiles dans ZnO [JANOTTI et WALLE, 2007]. Les énergies de migrations calculées et les température correspondantes pour lesquelles les défauts deviennent mobiles sont données dans le tableau 5.2. Ces températures sont calculées en considérant qu'un défaut est mobile si sa probabilité de mouvement est plus grande que un par seconde. Les auteurs remarquent que ce seuil de mobilité pris pour une probabilité de 1/s surestime légèrement les températures de mobilité, en comparant leurs résultats de calculs avec les résultats expérimentaux de la littérature. On peut voir qu'à température ambiante, les interstitiels de zinc sont très mobiles. Les interstitiels d'oxygène sont un peu moins mobiles, mais comme la température de mobilité serait surestimée par le calcul, nous pensons que les interstitiels d'oxygène sont également mobiles à la température ambiante. Les lacunes sont elles quasiment immobiles. Dans ZnO implanté, des paires de Frenkel (paires lacune-interstitiel) sont formées par un endommagement en cascade. Certaines paires s'annihilent, mais les interstitiels qui sont mobiles peuvent s'agglomérer dans des boucles. Les lacunes peuvent rester isolées ou former des agrégats de quelques lacunes [BORSETH et al., 2008 ; CHEN et al., 2004 ; CHEN et al., 2005 ; DONG et al., 2010]. L'observation de boucles interstitielles est donc bien cohérente avec ces prédictions théoriques.

**Type de boucle en fonction de la concentration d'azote et de la température** Regardons les paramètres qui peuvent déterminer le plan d'habitat des boucles de dislocations interstitielles. Föll et Wilkens ont proposé une règle basée sur le rapport  $c/a$  pour prédire le plan d'habitat des boucles de dislocations dans la structure hexagonale compacte [FOLL et WILKENS, 1977]. Si  $d_{\{0001\}}/d_{\{10\bar{1}0\}} \leq 1$  ( $d$  est la distance entre les plans atomiques), ce qui est équivalent à  $c/a \leq \sqrt{3} = 1,732$ , les boucles devraient se former dans les plans prismatiques  $\{10\bar{1}0\}$ . Si  $c/a \geq 1,732$ , les boucles devraient se former dans les plans basaux. Griffiths a discuté plus précisément ces plans d'habitats dans une revue sur la microstructure des matériaux hexagonaux irradiés. La règle de Föll est respectée pour les matériaux purs. Mais pour les matériaux impurs avec  $c/a \leq 1,732$ , à la



fois des dislocations prismatiques et basales sont observées. En particulier, les boucles de dislocations formées lors de la trempe du magnésium (pour lequel  $c/a = 1,623$ ) sont étudiées [HILLAIRET et al., 1970]. Des boucles prismatiques sont observées pour Mg avec 0,0001% d'impuretés, tandis que des boucles basales sont observées pour 0.05% d'impuretés. Dans le cas de ZnO et en suivant la règle de Föll, des boucles prismatiques devraient se former préférentiellement, puisque  $c/a = 1,602$ . Cependant, en prenant en compte les observations de Griffiths, le nombre de boucles basales devrait augmenter quand la concentration en impuretés augmente. Ceci est en accord avec les résultats pour ZnO irradié recensés dans le tableau 5.1 : des boucles prismatiques et basales sont présentes pour du ZnO relativement pur (Yoshiie *et al.*), alors que seules des boucles basales sont observées pour du ZnO fortement dopé (Couderc *et al.*). Dans notre étude, des boucles basales et prismatiques sont observées dans les régions à forte concentration d'azote, alors que des boucles prismatiques sont observées plutôt dans les régions à faible concentration d'azote, en accord avec les observations de Griffiths.

Cette dépendance du plan d'habitat de la concentration en impuretés peut s'expliquer en considérant l'énergie d'une boucle de dislocation. L'énergie élastique totale d'une boucle de dislocation est :

$$E = E_l \times l + \gamma \times S$$

$E_l$  est l'énergie par unité de longueur de la ligne de dislocation,  $l$  la longueur de la dislocation,  $\gamma$  l'énergie de la faute d'empilement, et  $S$  sa surface. Un résultat général pour une grande variété de matériau est que l'énergie de faute d'empilement diminue lorsque la concentration d'impuretés augmente [GALLAGHER, 1970]. Dans GaN, qui a une structure wurtzite comme ZnO, il a été observé que la densité de fautes basales était multipliée par 10 lors du dopage avec du silicium [MOLINA et al., 1999]. Des études *ab-initio* indiquent que ceci est dû à une énergie de faute d'empilement plus faible à cause du dopage silicium [CHISHOLM et BRISTOWE, 2001]. Puisque les boucles prismatiques ont pour vecteur de Burgers  $\mathbf{b} = \mathbf{a}$ , et donc pas de faute d'empilement (la dislocation est parfaite), leur énergie ne change pas avec la concentration d'azote. Par contre, les boucles basales avec  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2$  ou  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2 + \mathbf{p}$  contiennent une faute d'empilement. Donc leur énergie diminuerait avec la concentration d'impuretés. En conséquence, les boucles basales peuvent devenir plus stables que les boucles prismatiques à forte concentration d'impuretés.

Le vecteur de Burgers des boucles basales pourrait aussi être dépendant de la concentration d'impuretés. Dans notre étude et dans celle de Couderc *et al.* avec du ZnO impur, des boucles basales avec  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2 + \mathbf{p}$  et donc une faute d'empilement intrinsèque de type 1 ont été observées. Tandis que dans l'étude de Yoshiie *et al.* sur du ZnO pur,  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2$  avec une faute d'empilement extrinsèque. Nous avançons donc l'hypothèse que les impuretés pourraient diminuer l'énergie de la faute intrinsèque de manière plus importante que celle de la faute extrinsèque. Ainsi des boucles basales  $\mathbf{b} = \mathbf{c}/2 + \mathbf{p}$  seraient favorisées dans les matériaux impurs.



D'autre part, nous observons la disparition des boucles prismatiques avec le recuit à 900°C. Yoshiie et al. ont remarqué que le ratio boucles basales sur boucles prismatiques augmentait avec la température, entre 200 et 500°C [YOSHIE et al., 1983]. En extrapolant leurs résultats, nous voyons qu'à 720°C, les boucles prismatiques devraient disparaître, ce qui est cohérent avec notre étude. La présence de boucles basales plutôt que des boucles prismatiques à haute température a aussi été relevée pour les alliages de zirconium [JOSTSONS et al., 1977 ; GRIFFITHS, 1993]. Une plus faible énergie de faute d'empilement des boucles basales due à une température plus élevée [GALLAGHER, 1970] pourrait être la cause de la plus forte stabilité des boucles basales par rapport aux boucles prismatiques.

**Évolution des défauts avec le recuit** Nous observons que le diamètre des boucles augmente lors du recuit, tandis que la densité des boucles diminue. Cela est le cas pour ZnO en particulier [YOSHIE et al., 1980], mais cela est aussi vrai pour de nombreux cristaux, comme par exemple le silicium [BONAFOS et al., 1998]. Étant donné que deux boucles de dislocations sont forcément attirées l'une par l'autre, elles ont tendance à coalescer avec le recuit qui amène le matériau vers son état d'équilibre [HIRTH et LOTHE, 1982]. Puisque le vecteur de Burgers des boucles n'est pas dans le plan de la boucle, cette coalescence ne se fait pas par glissement, mais par montée : c'est donc un phénomène diffusif. Cette coalescence a été modélisée pour le silicium, et l'on parle d'*Ostwald ripening*. Celui-ci peut être conservatif, c'est-à-dire que le nombre d'atomes dans les boucles reste constant [BONAFOS et al., 1998], ou non [HUANG et al., 1998], lorsque les surfaces servent de puits ou de source d'interstitiels.

Nous observons la disparition de toutes les boucles dans la région de sous-surface (65 nm sous la surface) avec le recuit. On pourrait penser que cela est dû à la plus faible densité de boucles dans cette région, comme nous le déduirons de l'étude par DRX (partie 5.2.4). Mais cela n'est pas suffisant pour expliquer la disparition complète des boucles. Le rôle spécifique de la surface libre doit être considéré. En effet, une étude sur le silicium implanté montre qu'après un recuit sous vide, la densité de boucles décroît quand la profondeur d'implantation se rapproche de la surface [RAMAN et al., 1999]. Cela a été attribué à la diffusion d'interstitiels vers la surface. D'autres auteurs ont observé des régions de sous-surface sans boucles de dislocation dans des matériaux hexagonaux tel que des alliages de zirconium [WOO, 1991], du magnésium [HILLAIRET et al., 1970], et dans CdTe [LEO et al., 1993]. Comme les matériaux hexagonaux sont anisotropes, un article montre que toutes les surfaces ne jouent pas le même rôle [WOO, 1991]. Dans ZnO, des lames minces irradiées par des électrons ainsi que des nanofils implantés au gallium ne comportent plus de boucles de dislocation après un recuit à relativement basse température. Tous ces exemples montrent le rôle des surfaces pour éliminer les boucles de dislocation. Les surfaces agissent comme un puits pour les défauts ponctuels et sont donc la cause de la « dissolution » des boucles.

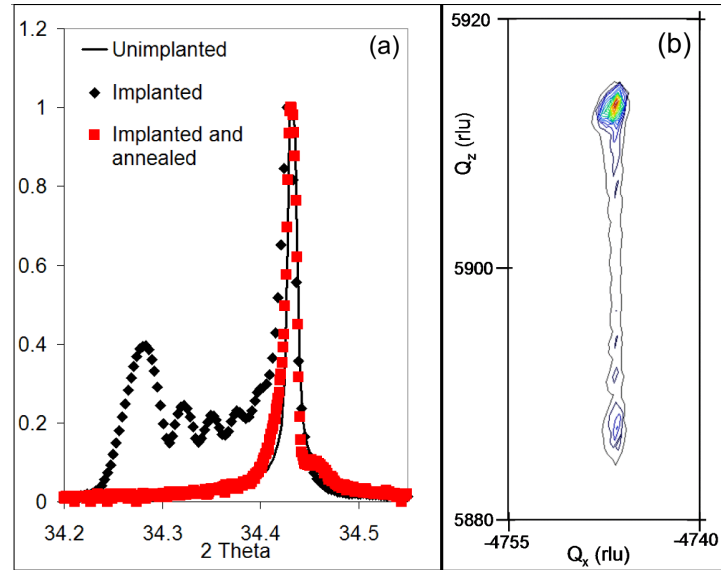


FIGURE 5.11 – Résultats de DRX. (a) Balayages  $\theta/2\theta$  sur la réflexion symétrique (0002) sur des substrats de ZnO avant implantation, après implantation, et après implantation et recuit. (b) Cartographie d'espace réciproque sur une réflexion asymétrique  $\{11\bar{2}4\}$  obtenue sur un échantillon implanté.

#### 5.2.4 Déformation mesurée par diffraction de rayons X

La figure 5.11 montre les résultats obtenus par DRX haute résolution. La figure 5.11 (a) montre les balayages  $\theta/2\theta$  obtenus sur la réflexion symétrique (0002) pour des substrats non-implanté, implanté, et implanté-recuit. Les franges sur la gauche du pic (0002) indiquent que l'implantation d'azote induit une couche déformée avec un paramètre de maille  $c$  plus grand. La cartographie d'espace réciproque sur une réflexion asymétrique  $\{11\bar{2}4\}$  de l'échantillon implanté (figure 5.11 (b)) démontre que la dilatation de la couche implantée a lieu seulement dans la direction [0001], sans déformation dans le plan (0001). La maille de ZnO a donc augmenté en volume. Goland *et al.* ont déjà démontré que des boucles interstitielles dans des structures de type hexagonal provoquaient l'augmentation du paramètre de maille dans la direction perpendiculaire au plan d'habitat des boucles de dislocation [GOLAND et KEATING, 1970]. Ce phénomène, très étudié en science des matériaux pour le nucléaire, a été appelée « croissance sous irradiation » (*irradiation growth*) [BULLOUGH et WOOD, 1980]. Nous déduisons de la figure 5.11 (b) que la déformation induite par les boucles prismatiques n'est pas détectable. Les simulations (approximation cinématique) des courbes de DRX sont présentées dans la figure 5.12 (c). La courbe expérimentale est initialement approximée avec un profil de déformation uniforme tel que représenté dans la figure 5.12 (a). Cela correspond à une couche de 400 nm avec une déformation uniaxiale selon  $c$  de +0,4%. Cependant, une meilleure approximation de la courbe expérimentale est obtenue avec un profil de déformation qui suit qualitativement le profil d'implantation, comme représenté dans la figure 5.12 (b). Cela suggère que la densité des boucles basales suit grossièrement le profil d'implantation.

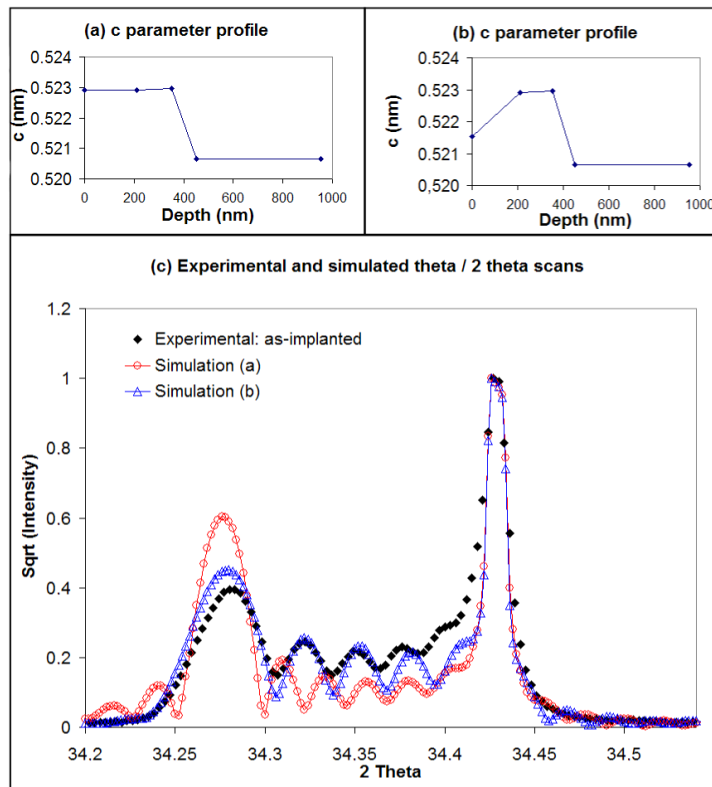


FIGURE 5.12 – (c) Balayage DRX  $\theta/2\theta$  sur la réflexion symétrique (0002) obtenu sur un substrat de ZnO implanté, et simulations DRX pour différents gradients de  $d$  (distance inter-atomiques selon l'axe  $c$ ) : (a) déformation uniforme de 0 à 400 nm et (b) profil de déformation proportionnel au profil d'implantation (voir figure 5.1)

La courbe DRX pour l'échantillon recuit est présenté dans la figure 5.11 (a) : une légère déformation de +0,05% attribuée aux boucles de dislocations reste après recuit.

Nous avons cherché ensuite à corréler les densités de boucles de dislocation basales visibles en MET, avec les déformations mesurées en DRX. Pour cela, nous utilisons le modèle de Goland *et al.*, qui approxime la déformation selon  $c$  provoquée par des boucles interstitielles basales dans un matériau hexagonal par le rapport entre le nombre d'atomes présents dans les boucles sur le nombre d'atomes total [GOLAND et KEATING, 1970]. Pour calculer la déformation et la comparer avec la déformation mesurée en DRX, nous avons besoin du nombre d'atomes dans les boucles basales. Pour cela nous utilisons la densité surfacique d'atomes dans ZnO ( $10,9 \text{ nm}^{-2}$ ), et calculons la surface occupée par les boucles de dislocations basales sur une image haute résolution, en mesurant le diamètre de chaque boucle. Nous calculons ensuite le volume considéré grâce à la taille de l'image et à une estimation de l'épaisseur de l'échantillon grâce à la mesure du rapport d'intensité entre les électrons diffusés élastiquement et ceux diffusés inélastiquement [WILLIAMS et CARTER, 2009]. Nous obtenons une densité d'atomes de zinc (ou d'oxygène) dans les boucles de  $2,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour le substrat implanté et non recuit. Or il y a  $4,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  atomes de zinc (ou oxygène) dans ZnO, ce qui donne d'après Goland *et al.* 0,62% de déformation. La mesure DRX donne 0,4%, les résultats sont assez proches, sachant que la densité de boucles a été mesurée sur une seule image, et que l'estimation de l'épaisseur est approximative. Pour l'échantillon implanté recuit, on trouve  $1,15 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , soit 0,28% de déformation, à comparer aux 0,005% mesurés en DRX. La mesure DRX ne reflète plus la concentration d'atomes présent dans les boucles, ce qui pourrait être dû à un effet de la couche sans défauts en surface. Nous remarquons que dans la littérature, les spectres DRX sur la raie (0002) de ZnO implanté montrent du signal sur la gauche du pic [PAN et al., 2009 ; DANG et al., 2011], ce qui est bien le signe d'une déformation positive selon  $c$  due à des boucles basales interstitielles. D'autre part, un auteur propose que les défauts structuraux induits par l'implantation azote soient guéris après un recuit à 800°C pendant 30 min, en observant les spectres DRX de la raie (0002) [ADEKORE et al., 2007]. D'après nos observations, cela ne prouve pas forcément l'absence de boucles de dislocations.

### 5.2.5 Propriétés optiques et électriques

Les mesures PL ont été réalisées par Pascal Marotel [MAROTEL, 2011], et la discussion de ces résultats s'est faite en collaboration, en tenant compte notamment du nouveau modèle proposé pour le complexe accepteur à base d'azote [LAUTENSCHLAEGER et al., 2011]. Les mesures électriques (effectuées par Stéphane Brochen, thèse en cours) et optiques ont été effectuées sur échantillon implanté et recuit, dans deux cas de figure. Soit tel quel, afin d'étudier plutôt la zone de 70 nm sans défauts, soit après enlèvement de cette zone sans défauts par un procédé de polissage mécano-chimique, afin d'étudier la zone avec les dislocations. Nous nous intéressons dans un premier temps aux propriétés

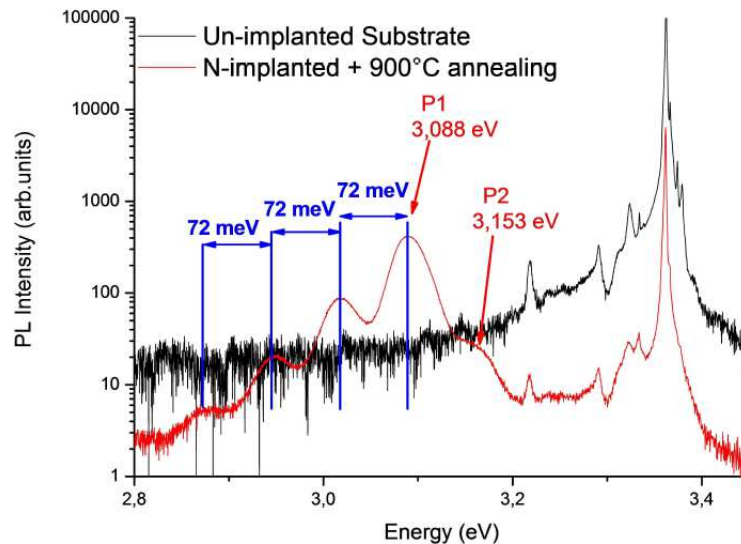


FIGURE 5.13 – Spectres PL d'un substrat de ZnO brut et d'un substrat implanté et recuit à 900°C pendant 15 minutes. Expérience réalisée par Pascal Marotel.

optiques et électriques de la couche implantée avec enlèvement de la zone sans défauts.

Nous donnons dans la figure 5.13 les spectres PL d'un substrat de ZnO brut et d'un substrat implanté et recuit à 900°C pendant 15 minutes. On note l'apparition d'une raie à 3,09 eV suivie de ses répliques phonons pour l'échantillon implanté et recuit. Cette température de recuit a permis d'atteindre un maximum pour l'intensité de la raie à 3,09 eV. En augmentant la puissance d'excitation, un décalage vers les hautes énergies de ce pic a été observé, ce qui tend à prouver que cette raie est une raie DAP [MAROTEL, 2011]. Une étude en température a permis de déterminer les énergies d'ionisation du donneur à 40 meV et de l'accepteur à 320 meV.

Enfin, une raie DAP à 3,236 eV a été observée sur un substrat implanté avec une seule dose de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  de 200 kV, après recuit à 600°C quinze minutes sous  $\text{O}_2$  [MAROTEL, 2011]. Des échantillons du même lot de substrats ont été recuits à 800°C, et alors la raie à 3,09 eV a été observée. Le résultat avec la raie à 3,236 eV n'a pas été reproduit lors d'une deuxième expérience avec un autre lot de substrats. Nous allons maintenant discuter de l'attribution de ces deux recombinaisons DAP.

Deux publications montrent une raie à 3,07 eV et 3,09 eV pour du ZnO implanté N et recuit [ADEKORE et al., 2007 ; KENNEDY et al., 2010]. Mais l'accepteur en jeu ne serait pas celui lié au présumé complexe N-H-N, dont l'énergie d'ionisation est de 180 meV [LAUTENSCHLAEGER et al., 2011]. Comme nous l'avons vu dans la partie 5.1.1, les raies DAP dues au dopage azote sont situés vers 3,23 eV. D'autre part, des raies DAP vers 3,09 eV ont été observées dans des échantillons dopés au lithium par diffusion et *in situ* [MEYER et al., 2007] et dans des échantillons non dopés [DIETRICH et al., 2010]. Les accepteurs ont été attribués soit au Li [MEYER et al., 2007] (Li-H-Li possiblement [MEYER et al., 2007 ; LAUTENSCHLAEGER et al., 2011] ou Li en site zinc [JOHANSEN et al., 2011]), soit à des lacunes de zinc [DIETRICH et al., 2010]. La dernière

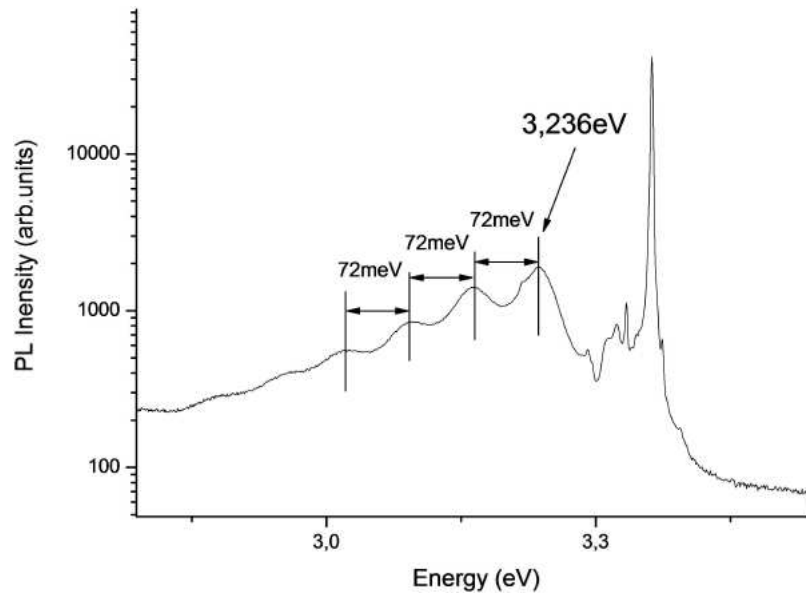


FIGURE 5.14 – Spectre PL d'un substrat implanté avec une seule dose à 200 kV et recuit à 600°C pendant 15 minutes. Expérience réalisée par Pascal Marotel.

possibilité nous semble à écarter car les lacunes de zinc sont des accepteurs relativement profonds qui émettent entre 1,6 et 2,1 eV [DONG et al., 2010]. Par contre, les substrats hydrothermaux Crystec contiennent une quantité non négligeable de lithium (de  $10^{17}$  à  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, d'après des mesures SIMS non montrées ici), ce qui pourrait être la cause de l'émission à 3,09 eV. Pour confirmer cela, il faudrait étudier un substrat non implanté et recuit, après enlèvement de surface.

Discutons maintenant la présence sporadique de la raie à 3,23 eV, qui serait due au complexe N-H-N. L'hydrogène n'est pas présent dans tous les substrats commerciaux en même quantité : les mesures SIMS oscillent entre  $7 \cdot 10^{17}$  et  $6 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> pour les échantillons implantés azote et recuits. Sachant que  $1,5 \cdot 10^{17}$  est le seuil minimal que nous avons mesuré dans toutes les caractérisations SIMS sur ZnO faites au laboratoire, ces concentrations sont bien réelles, car au-dessus du seuil minimal de détection. L'hydrogène est donc bien présent dans le substrat à 900°C, mais le complexe N-H-N ne se formerait pas. Nous faisons l'hypothèse que le complexe Li-H-Li est plus stable, ce qui expliquerait la présence en général de la DAP à 3,09 eV, et pour certains échantillons seulement (ceux pauvres en Li), la raie à 3,23 eV.

Concernant les propriétés électriques de la couche implantée recuite à 900°C, après enlèvement de la zone sans défaut, les mesures par effet Hall dans la configuration de Van der Pauw donnent les mêmes résultats (en terme de type et densité de porteurs, et en terme de mobilité) que dans le cas de substrats bruts. Nous attribuons cela au fait que la zone avec les dislocations est très résistive par rapport au substrat : ainsi, le courant ne passe pas par la couche implantée mais par le substrat. Nous ne pouvons donc mesurer les caractéristiques de la couche implantée, mais nous déduisons qu'elle est résistive relativement

au substrat.

Examinons maintenant les propriétés optiques et électriques de la couche implantée recuite à 900°C, sans enlèvement de la zone sans défaut. Paradoxalement, l'intensité PL est alors bien moindre : à puissance d'excitation égale, elle est de 200 coups par secondes contre 22 000 coups/s après enlèvement de cette zone sans défauts structuraux. Concernant les propriétés électriques, une mesure quatre pointes a montré que les lignes de courant ne passaient toujours pas dans la couche implantée, mais dans le substrat.

### 5.2.6 Résumé et perspectives

Nous commençons par un résumé sur la nature des défauts d'implantation azote dans ZnO, et sur les mécanismes de formation de ces défauts. L'implantation d'azote à la température ambiante crée des lacunes immobiles et des interstitiels mobiles. Les interstitiels s'agglomèrent dans des boucles de dislocation basales et prismatiques. Pour des profondeurs entre 0 et 400 nm, là où la concentration d'azote est maximale, les boucles de dislocation sont majoritairement basales, alors qu'au delà de 400 nm, là où la concentration d'azote diminue, elles sont prismatiques avec  $\mathbf{b}=\mathbf{a}$ . Des dislocations lignes avec  $\mathbf{b}=\mathbf{a}$  sont également observées. Les mesures DRX montrent que la couche implantée a un plus grand paramètre de maille  $c$  que le substrat non implanté, ce qui est attribué à la déformation induite par les boucles de dislocation basales. Après recuit à 900°C pendant 15 min, les boucles basales avec  $\mathbf{b}=\mathbf{c}/2+\mathbf{p}$  et les dislocations linéaires avec  $\mathbf{b}=\mathbf{a}$  sont toujours observées, alors que les boucles prismatiques ont disparu. Ceci est attribué à l'énergie respective des boucles de dislocation : les boucles basales sont favorisées par rapport aux prismatiques à forte concentration d'impuretés et à haute température, car l'énergie des fautes d'empilement basales diminue. Avec le recuit, les boucles basales coalescent : elles sont moins nombreuses et plus grandes. Elles disparaissent dans la zone de proche surface. Ces deux phénomènes sont attribués à la diffusion des défauts ponctuels.

Nous allons maintenant faire un résumé de nos résultats (MET, DRX, PL, mesures électriques) sur la guérison des défauts d'implantation par recuit. Après recuit, l'analyse des résultats DRX semble indiquer une bonne guérison structurale avec une déformation résiduelle de seulement 0,05%. Cependant les images MET montrent qu'il reste une densité non négligeable de boucles de dislocation basales. Les boucles basales ont cependant entièrement disparu dans la zone de proche surface. Les propriétés électriques et optiques ont été mesurées sur la zone de proche surface sans dislocations, et après enlèvement de cette zone par polissage mécano-chimique. Dans les deux cas, la couche implantée est trop résistive pour pouvoir mesurer ses caractéristiques électriques. Contrairement à ce que l'on aurait pu penser, la zone sans dislocations luminesce très faiblement. Après enlèvement de cette zone, l'intensité émise est relativement plus importante, et des accepteurs sont mis en évidence par la présence d'une recombinaison entre un accepteur neutre et un donneur neutre (raie DAP). Cependant, ces accepteurs ne sont pas dus à



l'azote, mais serait plutôt dus au lithium présent dans les substrats hydrothermaux. La présence d'une raie DAP due aux accepteurs liés à l'azote implanté n'est que rarement observée et de manière non reproductible. Toutes ces DAP disparaissent avec des recuits à des températures supérieures à 900°C pendant quinze minutes : les accepteurs sont alors désactivés.

En vue de l'obtention d'un dopage  $p$  dans ZnO par implantation azote, deux aspects fondamentaux sont donc à améliorer : l'activation des dopants et la guérison structurale des défauts. Concernant le premier point, l'aspect qui nous semble primordial dans un premier temps est de travailler avec un matériau plus pur, afin de s'affranchir des impuretés résiduelles dans les substrats hydrothermaux qui conduisent au dopage  $n$  non intentionnel (Ga, Al...). Le lithium a un caractère amphotère et il complique les études, il serait intéressant de l'éliminer aussi dans les matériaux étudiés. On pourrait utiliser des substrats d'autres fabricants que Crystec : Tokyo Denpa propose du ZnO plus pur et plus cher, et les substrats élaborés au LETI par la méthode CVT sont plus purs [SANTAILLER et al., 2010]). On pourrait également obtenir des couches minces de ZnO pures, l'état de l'art en terme de dopage résiduel étant obtenu par MBE [TAINOFF et al., 2011]. Ensuite, il faut tenir compte de la littérature récente qui propose le complexe N-H-N comme étant le complexe impliquant l'azote qui donne un accepteur à 180 meV de la bande de valence [LAUTENSCHLAEGER et al., 2011]. H étant amphotère, il faudrait pouvoir contrôler la quantité d'hydrogène présente dans le matériau. Concernant la guérison structurale des défauts, plusieurs solutions sont envisageables pour l'améliorer. Un recuit plus long ou à plus haute température est possible, mais il conduit à la désactivation des accepteurs, et cela est donc à proscrire. Des doses d'implantation plus faibles produiraient moins de défauts d'implantation, et le matériau recuit en aurait moins également. Mais la dose doit rester suffisante pour incorporer suffisamment de dopants actifs. Une idée technologiquement compliquée à mettre en œuvre, mais envisageable, serait d'implanter à faible dose afin de créer seulement des défauts ponctuels intrinsèques, puis de recuire pour éliminer ces défauts, et de répéter ces étapes jusqu'à avoir la concentration désirée. Enfin, l'implantation pourrait être faite sur des nanofils afin de profiter du fort rapport surface sur volume de ces structures. Nous allons nous intéresser à ce point dans la partie suivante.

### 5.3 Implantation de nanofils de ZnO

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au recuit des défauts d'implantation dans les nanofils de ZnO, à la fois d'un point de vue structural (étude MET) et optique (étude CL). Les mesures CL ont été effectuées par Fabrice Donatini de l'Institut Néel (CNRS).

### 5.3.1 État de l'art

Deux publications font état de la fabrication d'une LED à partir de nanofils de ZnO implantés. La première par implantation d'As et recuit de 2 h à 750°C, avec des doses de  $10^{14}$  ou  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup> [YANG et al., 2008]. Dans le cas de l'implantation à  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup>, l'électroluminescence dans l'UV est négligeable par rapport à celle dans le rouge. Pour une dose de  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, l'émission se fait principalement dans l'UV, mais le signal est très bruité et il n'apparaît qu'à partir de tensions élevées (6 V). L'autre publication concerne le dopage par implantation de phosphore, à une dose de  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, avec un recuit à 900°C pendant 2 h. De l'électroluminescence dans l'UV est également mesurée, mais là encore pour des tensions et courants assez élevés, de une à plusieurs dizaines de volts et de quelques dizaines de mA. [SUN et al., 2009]. De plus, il est possible que l'électroluminescence obtenue soit le fait d'une structure MIS, du fait d'une zone implantée résistive. Ces publications appellent une optimisation de la guérison des défauts d'implantations, qui nuisent au fonctionnement des LED.

L'étude des défauts dans des nanofils de ZnO implantés par des ions Mn, V et Ga a été effectuée [RONNING et al., 2004 ; SCHLENKER et al., 2007 ; YAO et al., 2009]. Dans le cas de l'implantation par Mn, Ronning *et al.* ont montré par PL que les nanofils implantés retrouvaient quasiment la même luminescence que les nanofils non implantés, après un recuit sous vide à 800°C pendant 15 min. Cependant, il est montré par MET que les boucles de dislocations identifiées avant recuit ne disparaissent pas totalement. Pour l'implantation par le vanadium, Schlenker *et al.* montrent une guérison partielle des défauts d'implantation par MET et PL après un recuit à 500°C sous O<sub>2</sub> de 30 min. Concernant l'implantation de Ga, Yao *et al.* font une étude paramétrique en fonction de la dose implantée (de  $5.10^{12}$  à  $1,5.10^{16}$  cm<sup>-2</sup>) et de la température de recuit (de 450°C à 700°C). Pour les doses inférieures à  $5.10^{13}$  cm<sup>-2</sup>, les boucles d'implantation disparaissent totalement après recuit à 700°C.

Ces études ne montrent pas de comparaison directe de la guérison des défauts d'implantation dans les nanofils avec le cas du ZnO massif. De plus, si des caractérisations de nanofils implantés azote ont été réalisées [PARK et al., 2008a], l'étude de la guérison des défauts d'implantation par recuit n'a pas été menée. Le but est de montrer que la guérison des défauts d'implantation est meilleure dans des nanofils que dans du ZnO massif, car celle-ci serait facilitée par la proximité des surfaces. Cela demande à être vérifié, car une diffusion anisotrope pourrait causer des effets différents selon que l'on considère le recuit de la face (000 $\bar{1}$ ) dans le cas des substrats, ou les faces  $\{1\bar{1}00\}$  des nanofils. Une telle diffusion anisotrope a été montrée dans des matériaux hexagonaux [WOO, 1991 ; HOOD, 1993].

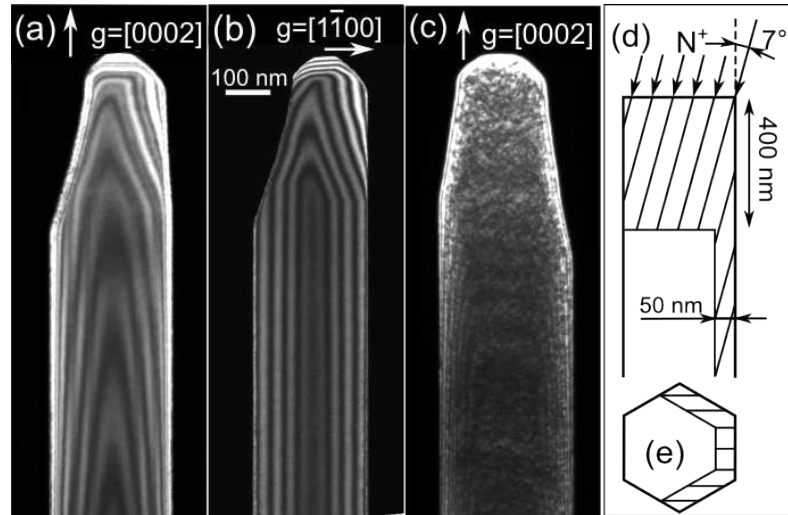


FIGURE 5.15 – Images MET faisceau faible d'un nanofil non implanté avec (a)  $g = (0002)$ , (b)  $g = (1\bar{1}00)$ , et (c) d'un nanofil implanté avec  $g = (0002)$ . Schéma de la profondeur d'implantation telle que simulée avec le logiciel SRIM [ZIEGLER et al., 2010] (d) en vue transverse et (e) sur une section du bas du nanofil.

### 5.3.2 Détails expérimentaux

Les nanofils sont crus par MOVPE sur un substrat de saphir de deux pouces de diamètre, comme présenté en détail dans le chapitre 3. Un morceau de l'échantillon avec des nanofils non implantés est gardé comme référence. L'implantation est effectuée dans les mêmes conditions que pour le ZnO massif, afin de pouvoir comparer les défauts d'implantation et leur recuit (à ceci près que l'implantation à 200 kV a été effectuée à 190 kV pour des raisons techniques). Un morceau de l'échantillon implanté n'est pas recuit. Le morceau d'échantillon restant est partagé en trois. Des recuits à différents temps et température ont été effectués sous atmosphère  $O_2$  à pression atmosphérique sur chacun de ces trois morceaux : 700°C pendant 15 min, 900°C pendant 15 min, 900°C pendant 2 h. La préparation des échantillons pour la MET et la CL se fait par coin clivé. Des caractérisations par MET (Tecnai à 200 kV) et CL (filament tungstène, température de 10 K, 30 kV) sont effectuées pour comparer les propriétés structurales et optiques des nanofils bruts de croissance, implantés, et implantés puis recuits.

### 5.3.3 Guérison des défauts structuraux avec le recuit

Nous nous intéressons dans un premier temps à l'observation des défauts structuraux dans les nanofils, avant implantation, après implantation, et après implantation et recuit. Nous voyons sur les images MET de la figure 5.15 (a) et (b) les nanofils avant implantation. Comme nous l'avons commenté dans la partie 3.5.2, seules des franges d'égale épaisseur sont visibles : les nanofils ne contiennent ni fautes d'empilement, ni dislocations. L'image d'un nanofil implanté est présentée dans la figure 5.15 (c). Comme pour l'implantation de ZnO massif, des contrastes noir et blanc dus à la déformation autour de

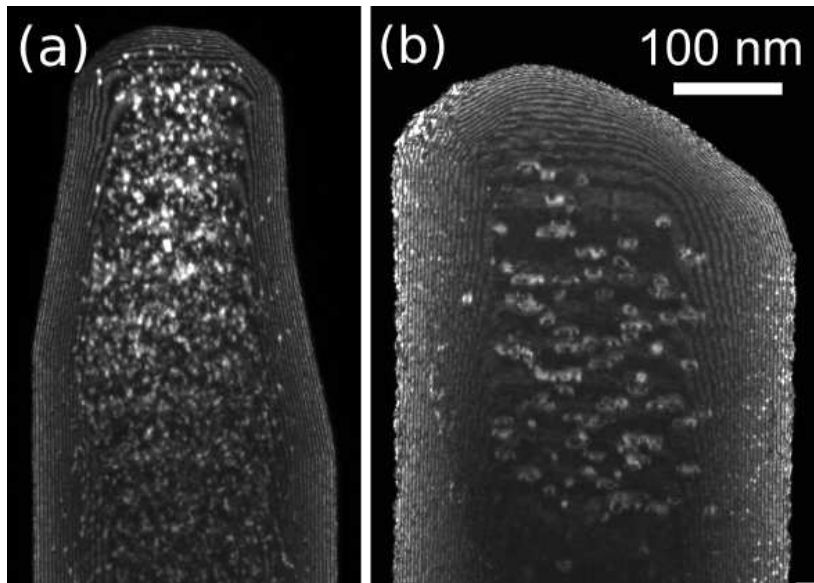


FIGURE 5.16 – Images MET en faisceau faible avec  $\mathbf{g} = (0002)$  de nanofils implantés après recuit (a) à 700°C 15 min et (b) à 900°C 15 min.

boucles de dislocation sont visibles. Mais contrairement au cas du massif, les défauts ne sont pas présents seulement 400 nm sous la surface, mais aussi sur les faces verticales des nanofils, du fait de l'inclinaison du faisceau d'ion (voir schéma figure 5.15 (d) et (e)). En effet, la densité et la hauteur des nanofils étaient relativement faibles dans l'échantillon (autour de  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$  et 3  $\mu\text{m}$ ) de telle sorte que les effets d'ombrage étaient négligeables.

La figure 5.16 montre les images MET des nanofils implantés et recuits à 700°C pendant 15 min (figure 5.16 (a)), et à 900°C pendant 15 min (figure 5.16 (b)). Sur la figure 5.16 (a), une coquille de 35 nm d'épaisseur sans boucles de dislocations est visible autour du nanofil. Des dislocations sont présentes en dessous de la zone de 400 nm sous la surface, car l'épaisseur implantée sur les flancs est d'environ 50 nm (figure 5.15 (e)). Sur la figure 5.16 (b), la coquille sans dislocations mesure 70 nm d'épaisseur : c'est la même épaisseur que la couche sans défauts dans le cas du ZnO massif pour le même recuit. Il n'y a par contre pas de dislocations en dessous de la zone de 400 nm sous la surface, car cette fois-ci l'épaisseur de la coquille sans défauts est plus importante que l'épaisseur implantée sur les flancs (voir aussi figure 5.20 (a)). Comme nous l'avons noté pour le ZnO massif, les boucles sont de moins en moins denses et plus en plus grandes avec le recuit : cette coalescence (« Ostwald ripening ») est un phénomène diffusif, activé thermiquement.

Une image MET d'un nanofil implanté et recuit à 900°C durant deux heures est présentée dans la figure 5.17 (a). De petits points blancs sont visibles, notamment dans la zone entourée en rouge. Des reliefs apparaissent à la surface (indiqués par des flèches blanches), dus au facettage des nanofils avec le recuit commenté dans la partie 3.3.1. Des contrastes sont visibles aussi dans le volume du nanofil, et des défauts linéaires sont indiqués par des triangles rouges. La figure 5.17 (b) montre un zoom dans lequel on peut

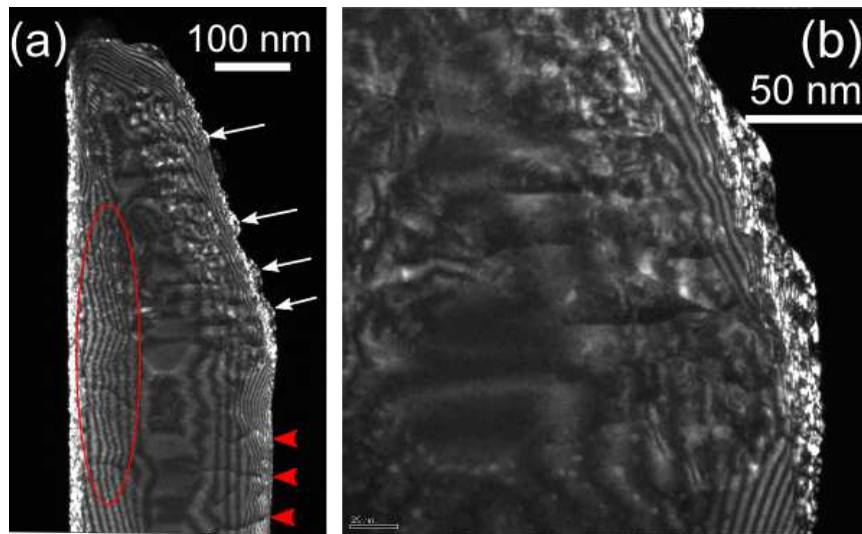


FIGURE 5.17 – Images MET faisceau faible avec  $\mathbf{g} = (0002)$  de nanofils implantés après recuit à 900°C pendant 2 h. (a) Faible grandissement et (b) zoom.

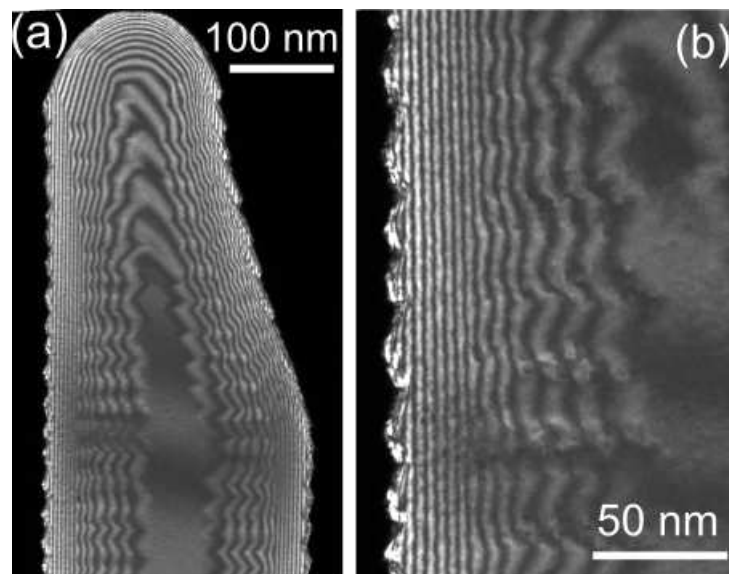


FIGURE 5.18 – Images MET faisceau faible avec  $\mathbf{g} = (0002)$  de nanofils non implantés après recuit à 900°C pendant 2 h. (a) Faible grandissement et (b) zoom.

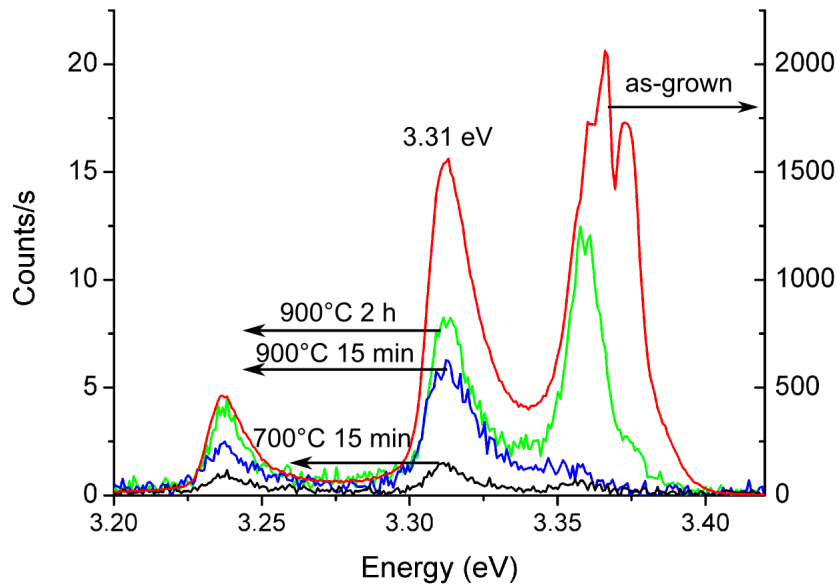


FIGURE 5.19 – Spectre CL à 10K pris au sommet d'un nanofil non implanté (échelle à droite), et au sommet de nanofils implantés et recuits à 700°C pendant 15 min, à 900°C pendant 15 min et à 900°C pendant 2 h (échelle à gauche).

retrouver ces défauts. La nature de tous ces défauts n'est pas vraiment déterminée, mais leur contraste est très différent des boucles de dislocations observées sur la figure 5.16. Il n'y aurait plus de boucles de dislocation, mais le matériau n'a pas pour autant retrouvé une structure cristalline parfaite. Il est intéressant de comparer avec le cas du recuit à 900°C pendant 2 h de nanofils non implantés (figure 5.18). On voit bien le facettage et les franges d'égale épaisseur qui oscillent à cause de celui-ci. Il n'y a pas de défauts contrairement au cas implanté. Ils sont très probablement dus à une dégradation du matériau implanté avec le recuit, comme cela a été observé pour du ZnO implanté avec As à forte dose et recuit à 1000°C [COLEMAN et al., 2005].

Nous avons donc démontré que l'élimination des boucles de dislocations est facilitée par la proximité des surfaces libres des nanofils, ce qui est un avantage des nanofils par rapport au massif. Par exemple, pour des nanofils plus petits que 140 nm en diamètre, nous extrapolons que les nanofils implantés seraient sans boucles de dislocations après un recuit à 900°C 15 min. Le diamètre limite serait de 70 nm pour un recuit à 700°C 15 min. Nous voyons que nous pouvons diminuer la température de recuit (ce qui peut permettre d'éviter de désactiver les dopants) tout en supprimant les boucles de dislocations.

### 5.3.4 Évolution des propriétés optiques avec le recuit

Dans la figure 5.19, nous comparons les spectres CL d'un nanofil non implanté (en rouge, échelle à droite), avec des nanofils implantés et recuits dans différentes conditions (échelle de gauche), dans les mêmes conditions d'acquisition (dose d'électrons et ouverture de fente). Avec l'implantation et le recuit, une diminution drastique de l'émission est observée (d'un facteur de 200 pour le pic à 3,31 eV), même après recuit à 900°C pen-



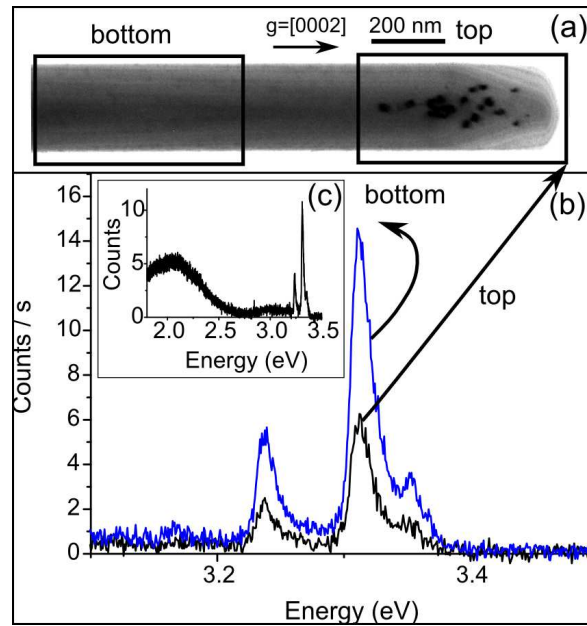


FIGURE 5.20 – Nanofil implanté après un recuit à 900°C pendant 15 min. (a) Image MET en champ clair avec  $\mathbf{g} = (0002)$  montrant un nanofil sans dislocations dans sa partie basse et avec des dislocations dans sa partie haute. (b) Spectre CL à 10 K pris sur le sommet et le bas d'un nanofil. (c) Spectre CL du fil entier comprenant la bande de défauts profonds.

dant deux heures. Nous remarquons que pour les plus hautes températures ou les recuits longs, l'émission est légèrement améliorée : si on considère le pic à 3,31 eV, il y a une augmentation d'un facteur trois entre l'émission des nanofils recuits à 700°C pendant 15 min et à 900°C pendant 2 h. L'émission excitonique autour de 3,36 eV est d'autant plus importante que la densité de dislocations est faible : elle est plus faible que l'émission à 3,31 eV pour les recuits à 700°C et 900°C pendant 15 min, alors qu'elle est relativement importante pour le recuit à 900°C 2 h. Dans les échantillons implantés et recuits, il est impossible de détecter la présence de la raie DAP due à l'azote à 3,235 eV, car la réplique phonon du pic à 3,31 se situe autour de 3,24 eV.

La figure 5.20 (a) montre une image MET d'un nanofil implanté et recuit à 900°C pendant 15 min, à un plus faible grandissement que sur la figure 5.16 (b). Les contrastes noirs en haut du nanofil sont dus à la présence de boucles de dislocation dans le cœur du nanofil. Par contre, la partie basse du nanofil ne présente pas de dislocations, comme nous l'avons expliqué dans la partie 5.3.3. Un spectre CL acquis sur le fil entier montre la présence de défauts profonds qui émettent entre 1,5 et 2,5 eV (figure 5.20 (c)). Des spectres CL du bord de bande de ZnO sont acquis sur la partie haute et basse d'un nanofil (figure 5.20 (b)). L'émission à 3,31 eV est plus forte pour le bas du nanofil (14 coups/s) que pour le haut du nanofil (6 coups/s), ce qui s'explique par les recombinaisons non-radiatives sur les boucles de dislocation. Mais l'émission reste très faible par rapport aux nanofils non implantés (1500 coups/s). Cette faible émission est un problème : nous n'arrivons pas à retrouver une émission correcte après implantation et recuit. Pour mieux comprendre l'origine de cette faible luminescence, nous allons examiner les propriétés



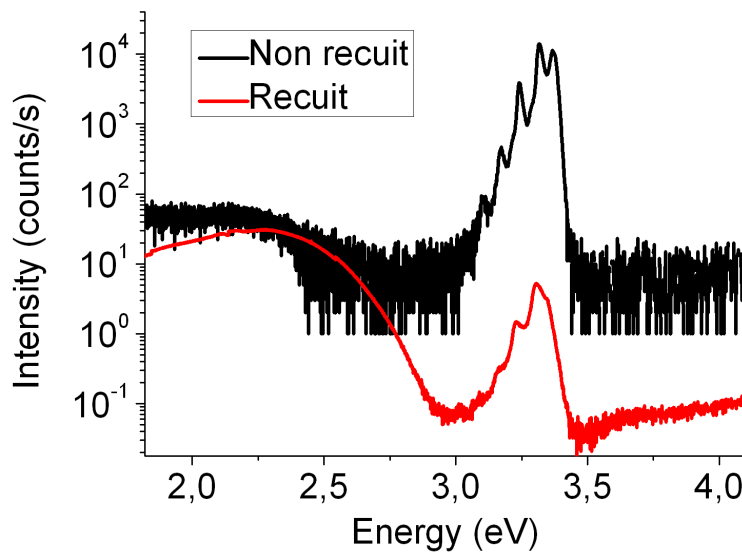


FIGURE 5.21 – Spectres CL d'un nanofil non implanté et non recuit (en noir) et d'un nanofil non implanté et recuit à 900°C pendant 2 h (en rouge), pris dans les mêmes conditions expérimentales.

optiques et structurales de nanofils non implantés et recuits à 900°C pendant 2 h.

### 5.3.5 Comparaison avec les nanofils non implantés et recuits

Nous présentons sur la figure 5.21 les spectres CL pris dans les mêmes conditions d'un nanofil non implanté et non recuit et d'un nanofil non implanté et recuit à 900°C sous O<sub>2</sub> pendant deux heures. Nous remarquons avant recuit la présence d'une très légère émission dans la bande de défauts profonds, autour de 45 coups/s, avec une émission très intense à 14000 coups/s dans le bord de bande de ZnO. Après recuit, cette émission s'effondre à 5 coup/s. L'émission dans la bande de défauts reste elle du même ordre de grandeur (30 coups/s) : le recuit ne modifie pas la concentration de lacunes de zinc ou d'oxygène. Comme nous l'avons vu sur la figure 5.18, le recuit n'induit pas de défauts structuraux étendus : l'explication de la baisse d'émission est à chercher ailleurs. Les nouvelles faces cristallines qui apparaissent avec le recuit pourraient éventuellement causer des recombinaisons non radiatives, différentes des faces verticales. Mais nous observons aussi la baisse de luminescence dans le cas du ZnO massif où la face cristalline ne change pas de nature (partie 5.2.5). Nous pensons donc que c'est le recuit sous oxygène qui induit l'effondrement de la luminescence. Comme nous l'avons signalé dans la partie 5.2.2, la stoechiométrie en surface d'un substrat de ZnO brut passe de 52% de zinc à 52% d'oxygène avec le recuit sous oxygène à 900°C pendant 15 min. Cet oxygène en surnombre pourrait être présent soit sous forme d'oxygène interstitiel (O<sub>i</sub>), soit sous forme d'oxygène gazeux (O<sub>2</sub>), et serait un défaut non radiatif.

Regardons maintenant quels mécanismes pourraient expliquer une perte de lumines-

cence à cause d'O<sub>2</sub>. Lors d'expériences de mesure de photo-courant sous illumination UV dans des nanofils de ZnO, il a été observé que l'intensité du courant était très dépendante de l'atmosphère environnante (air sec ou humide, ou vide). Cela a été attribué à l'adsorption de molécules d'O<sub>2</sub> qui créent des pièges à électrons [FAN et al., 2004 ; LI et al., 2009b ; SOHN et al., 2009]. Ainsi la surface des nanofils est chargée négativement et cela crée une courbure des bandes. Lorsqu'une paire électron-trou est créée, les trous sont attirés au bord du nanofil alors que les électrons restent au centre du nanofil. Il a aussi été montré que la variation de la résistivité de nanofils de ZnO sur plusieurs ordres de grandeur pouvait s'expliquer notamment par l'environnement ambiant [SCHLENKER et al., 2008]. Il se pourrait que dans notre cas, la présence d'O<sub>2</sub> soit une cause de la dissociation des paires électron-trou et de l'absence de luminescence.

Dans les autres publications sur des nanofils implantés et recuits, plusieurs cas de figures se présentent concernant les propriétés optiques. Pour l'implantation de nanofils par Ga, les auteurs ne voient pas de variation de luminescence entre les nanofils non implantés et implantés, ce qui montre que les nanofils avant implantation étaient déjà de mauvaise qualité optique [YAO et al., 2009]. Le rôle des défauts étendus est écarté car les images MET prouvent leur absence, et le rôle des défauts ponctuels est invoqué. D'ailleurs, le recuit sous argon de nanofils non implantés améliore l'émission, ce qui est attribué à la guérison de ces défauts ponctuels avec le recuit. A forte dose, le recuit après implantation n'améliore quasiment pas la luminescence des nanofils, mais comme nous l'avons dit, elle était déjà faible dès l'origine. Concernant l'implantation de nanofils par du vanadium, un recuit (sous O<sub>2</sub> à 500°C pendant 30 min) améliore également l'émission des nanofils non implantés, grâce à la guérison des défauts ponctuels [SCHLENKER et al., 2007]. L'émission des nanofils implantés s'améliore après recuit mais n'est pas comparée quantitativement à celle avant implantation. Enfin, lors de l'implantation de nano-rubans de ZnO par du manganèse, les auteurs remarquent que l'émission après implantation et recuit à 800°C sous vide pendant 15 min est quasiment aussi forte qu'avant implantation, bien qu'il reste quelques boucles de dislocation, observées par MET. Ceci nous fait dire que le recuit sous vide pourrait peut-être permettre de guérir les défauts structuraux sans introduire de l'oxygène en surface, ce qui nuit fortement à l'émission optique du matériau.

## Conclusion

Dans un premier temps, nous avons étudié les défauts d'implantation et leur recuit sur des substrats de ZnO. Nous avons vu que l'implantation crée des boucles de dislocations, qui coalescent pour donner des boucles plus grandes et moins denses dans la profondeur du substrat, et qui disparaissent totalement en proche surface. Il faudrait augmenter la température du recuit pour guérir totalement les défauts, mais cela implique la désactivation des accepteurs. Le dopage *p* par implantation d'azote de ZnO massif semble donc

compromis.

Dans un deuxième temps, nous avons tiré parti de la guérison facilitée grâce à la proximité des surfaces pour guérir les boucles de dislocation dans les nanofils. Les nanofils présentent donc un intérêt par rapport au ZnO massif, car avec des nanofils suffisamment fins, il est possible de baisser la température de recuit tout en éliminant les boucles de dislocations. Cependant, les propriétés optiques des nanofils implantés et recuits sous  $O_2$  restent très dégradées. Il s'avère que le recuit sous  $O_2$  dégrade également la luminescence dans des nanofils non implantés. Un recuit sous vide pourrait peut-être permettre de guérir les défauts sans introduire de l'oxygène sur-stœchiométrique qui semble être un défaut non radiatif.

A la vue de ces résultats, il nous semble que le dopage *in situ* (pendant la croissance) est relativement plus prometteur que l'implantation. De plus, l'implantation ionique ne permet pas de doper facilement la coquille d'un nanofil. Les résultats encourageants de la littérature montrent que les nanofils pourraient être dopés *in situ* par  $NH_3$  [NAKAHARA et al., 2010 ; LAUTENSCHLAEGER et al., 2011] ou par Sb [CHU et al., 2011].

## Résumé

- Après implantation d'azote et recuit de substrats de ZnO, des accepteurs pas toujours liés à N et des donneurs sont identifiés par PL. Les accepteurs sont désactivés si  $T > 900^\circ C$ .
- A  $900^\circ C$ , les couches implantés et recuites sont trop résistives pour pouvoir faire des mesures électriques.
- Avant recuit, les défauts d'implantation sont des boucles de dislocation interstitielles, basales et prismatiques (selon la température et la concentration d'impuretés).
- Après recuit, les boucles coalescent partiellement, et disparaissent totalement dans la zone de proche surface.
- La guérison des boucles de dislocation est facilitée dans les nanofils grâce à l'effet des surfaces.
- Mais l'émission des nanofils implantés et recuits est très faible relativement aux nanofils non implantés à cause de l'incorporation d'oxygène lors du recuit.

# Conclusion

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre d'un projet *Carnot* du LETI cherchant à développer de nouvelles technologies de LED à partir de l'oxyde de zinc. La thématique abordée dans cette thèse concerne les structures à base de nanofils de ZnO. Trois problématiques ont été abordées : l'étude des mécanismes de croissance de nanofils, l'étude des hétéro-structures à puits quantiques sur ces nanofils, et le dopage  $p$  par implantation ionique d'azote. La technique de caractérisation principalement utilisée est la microscopie électronique en transmission. Les propriétés structurales et chimiques observées sont corrélés avec les caractérisations optiques obtenues par ailleurs. Nous rappelons les principaux résultats obtenus

## Résultats marquants

- Les nanofils de ZnO croissent dans la direction  $+c$  alors que les pyramides croissent dans la direction  $-c$ . Les nanostructures de GaN ont aussi une direction de croissance privilégiée, mais les nanofils croissent dans la direction  $-c$  et les pyramides dans la direction  $+c$ . En conséquence, le contrôle de la polarité cristalline de l'homo-substrat ou d'une couche tampon sur saphir associé à un masque nous permet de choisir la morphologie des nanostructures (pyramides ou nanofils) lors de la croissance de nanostructures de ZnO ou de GaN.
- Sur ZnO de polarité O, des inversions de domaines sont générées spontanément (possiblement à cause des impuretés d'aluminium provenant du substrat) : ainsi des nanofils de polarité Zn sont obtenus sur des pyramides de polarité O. L'inversion de domaine se déplace verticalement lors de la croissance pour rester au sommet de la pyramide.
- Des nanofils de ZnO sans défauts structuraux sont obtenus sur saphir et les mécanismes d'élimination des dislocations dans les pyramides et la couche sous-jacentes ont été mis en évidence : par courbure des dislocations sous les pyramides, par courbure des dislocations sur les surfaces libres des pyramides et par appariement dans la sous-couche. Grâce à ces bonnes propriétés structurales, les nanofils émettent de façon intense dans le proche UV.
- Des hétéro-structures à puits quantiques cœur-coquille ZnMgO / ZnO ont été élaborées

sur les nanofils de ZnO. En optimisant la composition de magnésium, la relaxation plastique par des dislocations peut être évitée. Le rendement quantique interne des puits quantiques atteint alors 50%.

- Dans les hétéro-structures à forte concentration de Mg, la relaxation des contraintes se fait par glissement de demi-boucles de dislocations depuis la surface. Les systèmes de glissement activés sont plus nombreux que pour la croissance en couches minces sur plans  $m$  du fait de la morphologie cœur-coquille. Lors de l'élaboration de multi-puits, ces demi-boucles peuvent se refermer sur elles-mêmes. Ces observations permettent de mieux comprendre la relaxation dans les nanofils cœur-coquille de structure wurtzite, qui n'a jamais été observée.
- Les défauts introduits par implantation ionique d'azote dans du ZnO massif ont été identifiés : ce sont des boucles de dislocation interstitielles, basales et prismatiques (selon la température et la concentration d'impuretés). Après recuit, les boucles coalescent, et disparaissent totalement dans la zone de proche surface. Cependant, il n'a pas été possible de guérir entièrement les défauts en dessous de cette zone de proche surface, sans désactiver les accepteurs présents dans le matériau.
- L'effet de guérison des boucles de dislocation à la proximité des surfaces est particulièrement intéressant lors de l'implantation de nanofils. Par contre, le recuit sous  $O_2$  induit une chute drastique de la luminescence.

## Points à approfondir

Quelques points intéressants restent à approfondir :

- Concernant la croissance des nanofils, le rôle des impuretés d'aluminium provenant du substrat dans la germination des nanofils de polarité Zn sur ZnO de polarité O est suspecté, mais pas prouvé. Des croissances simultanées (plusieurs substrats peuvent être introduits dans le réacteur MOVPE) sur des substrats de ZnO avec différents teneurs en aluminium pourraient être effectuées. Il serait intéressant de voir le rôle de l'aluminium sur la germination des inversions de domaine et sur leur mobilité. D'autre part, il est possible que la concentration d'impureté en aluminium ait un impact sur le mouvement des joints d'inversion de domaine. Enfin, l'étude des premiers stades de la croissance des nanofils lors de la croissance sur ZnO de polarité O pourrait aussi permettre de mieux comprendre les mécanismes de germination des nanofils, avec un éventuel rôle des pyramides de ZnO.
- Concernant les hétéro-structures à nanofil, les rayons de cœur et épaisseurs de coquille critiques pour la relaxation plastique pourraient être déterminés en appliquant le modèle de [RAYCHAUDHURI et YU, 2006] au système ZnO/ZnMgO pour différentes compositions d'alliage. Ces valeurs pourraient être comparées à un système modèle qui serait composé d'un cœur de ZnO avec une coquille simple de ZnMgO

(sans puits de ZnO dans des barrières de ZnMgO). Ce système modèle permettrait en outre de simplifier l'étude des dislocations.

- Le mécanisme de relaxation des contraintes dans un nanofil cœur-coquille pourrait être étudié sur un système modèle plus simple que le système à multi-puits quantiques étudié dans cette thèse.
- Concernant l'implantation ionique pour le dopage  $p$ , il faudrait voir si un recuit sous vide au lieu d'un recuit sous  $O_2$  permettrait de ne pas dégrader la luminescence dans les nanofils. Des essais de co-implantation d'azote et d'hydrogène pourraient peut-être permettre de former le complexe accepteur N-H-N avec une énergie d'ionisation de 180 meV [LAUTENSCHLAEGER et al., 2011].

## Conclusion et perspectives sur les LED à base de nanofils ZnO

Terminons maintenant par quelques perspectives générales sur les potentialités des nanofils de ZnO pour l'éclairage à l'état solide. A la suite de cette étude, il nous apparaît que les hétéro-structures cœur-coquille à puits quantiques sont très prometteuses. Grâce à la qualité cristalline parfaite des nanofils de ZnO qui servent de substrat, nous avons démontré que moyennant l'optimisation de la teneur en Mg dans les barrières de ZnMgO, il était possible d'obtenir des hétéro-structures sans défauts cristallins avec un rendement quantique prometteur de 54 %. De plus, du fait de la surface développée par les nanofils, les puits quantiques cœur-coquille ont un volume démultiplié par rapport aux structures en couches minces. Ceci permet d'une part de ne pas saturer les puits quantiques, et d'autre part de diminuer la densité de courant qui passe dans les puits ce qui pourrait diminuer les effets dits de *droop*. D'autre part, la croissance sélective (et donc organisée) de nanofils à travers un masque déposé sur ZnO de polarité Zn a été démontrée. Celle-ci permet d'optimiser les dimensions des nanofils en terme d'efficacité de l'extraction de lumière, et d'obtenir des champs de fils parfaitement uniformes ce qui simplifie l'intégration des nanofils dans les LED.

La prochaine étape serait d'obtenir de l'électroluminescence avec ce type de structures : pour cela il faut réussir à obtenir le dopage  $p$  de ZnO (ou de ZnMgO). Dans cette optique, nous avons étudié la problématique du dopage  $p$  par implantation ionique d'azote de substrats massifs de ZnO, dans un premier temps. Il ressort de notre étude la difficulté de guérir les défauts d'implantation, sauf en proche surface. Pour des recuits à des températures supérieures à 900°C, les accepteurs sont désactivés. La surface du matériau semble se dégrader pour des recuits de 900°C pendant deux heures. Il est donc crucial de diminuer la température du recuit de guérison des défauts, ce qui est possible dans les nanofils grâce à l'effet bénéfique des surfaces libres. Malgré cela, la luminescence des nanofils implantés et recuits reste très faible, probablement à cause de l'incorpora-

tion d'oxygène en surface lors du recuit sous  $O_2$ . Il reste à explorer la piste d'un recuit sous vide qui pourrait éventuellement résoudre ce problème, et de la co-implantation d'hydrogène qui pourrait permettre de créer le complexe accepteur N-H-N. Cependant le dopage par implantation nous semble moins prometteur que le dopage *in-situ* lors de la croissance. D'abord à cause de la difficulté de guérir les défauts d'implantation sans dégrader la luminescence du matériau. De plus, la méthode par implantation ne permet pas de doper facilement la coquille d'un nanofil. Dans la littérature il existe plusieurs résultats de dopage *p* encourageants. Deux groupes montrent de l'électroluminescence de LED en couches minces à base de ZnO, avec un alliage de ZnMgO dopé de type *p* par l'azote [NAKAHARA et al., 2010 ; KATO et al., 2011]. Il est possible que l'alliage ZnMgO soit plus facile à doper que ZnO. Ce dopage *p* serait dû à un complexe N-H-N, c'est-à-dire à un codopage formé d'un donneur et de deux accepteurs qui permettrait de diminuer l'énergie d'ionisation de l'accepteur seul [LAUTENSCHLAEGGER et al., 2011]. Il a été observé par Lautenschlaeger *et al.* lors du dopage par  $NH_3$  lors de croissances par MOVPE. C'est ce même dopant  $NH_3$  qui a été utilisé par Nakahara *et al.* en croissance MBE. D'autre part, deux groupes montrent du dopage *p* au phosphore dans des nanofils, mais les LED fabriquées émettent peu et surtout dans le visible [WILLANDER et al., 2009b ; CHEN et al., 2010b]. Un laser pompé électriquement constitué d'une homo-jonction p-n avec dopage *p* par l'antimoine a été démontré [CHU et al., 2011]. Il est possible que l'énergie de formation des accepteurs soit plus faibles dans les nanofils grâce à la proximité des surfaces. Le dopage *in situ* par antimoine ou dopage  $NH_3$  d'une coquille de ZnMgO sur des nanofils nous semble donc être une voie intéressante à explorer.

Une alternative au dopage *p* de ZnO est de faire des hétéro-jonctions avec des matériaux bons injecteurs de trous [BANO et al., 2010 ; LUPAN et al., 2010a]. Il faudrait quantifier les limites de ce type de dispositif (notamment dues au mauvais alignement des bandes) pour savoir si cette approche pourrait pallier les difficultés du dopage *p* de ZnO. En effet, même si celui-ci commence à être démontré, il risque, encore plus que GaN-*p*, d'être de qualité moyenne en terme de conductivité et de concentration de trous.

Concernant les substrats pour la croissance de nanofils, les substrats de ZnO de type *n* et de polarité Zn présentent l'intérêt de pouvoir faire croître facilement des nanofils avec un contact électrique en face arrière aisé. Cependant, ils restent relativement chers. Des croissances sur silicium ou sur substrat métallique sont possibles et présenteraient un intérêt certain pour les LED du fait de leur caractère conducteur et de leur coût. L'intégration verticale des nanofils de ZnO dans une LED a été réalisée au LETI [LATU-ROMAIN et al., 2008], mais l'intégration en prenant un contact électrique sur la coquille de ZnO reste à démontrer. Celle-ci a été effectuée au LETI sur des LED cœur-coquille à base de GaN (thèse d'Anne-Laure Bavencove). L'optimisation des contacts électriques dans ce type de structure est un point clé pour avoir une bonne injection de courant. Un autre point crucial des LED à nanofils reste à traiter : le rôle des effets de surface. Le matériau englobant les nanofils peut avoir un effet sur la courbure des bandes en surface des nanofils et agir



comme un piège à porteurs de charge [LATU-ROMAIN et al., 2010].

Pour conclure, des résultats très prometteurs en terme d'hétéro-structures à base de puits quantiques de ZnO ont été démontrés, sous la forme de nanofils dans cette thèse (voir aussi [THIERRY, 2011]) et également sous la forme de couches minces au CNRS-CHREA [CHAUVEAU, 2011]. Le point bloquant pour les LED ZnO reste le dopage  $p$ , mais des résultats encourageants commencent à émerger dans la littérature. De plus, les LED à hétéro-jonction avec un matériau conducteur de trous sont une voie à explorer. Bien que le problème d'alignement des bandes puisse nuire au rendement, cela pourrait être compensé par le rendement quantique interne excellent dans des puits quantiques de ZnO sur nanofils, nanofils qui ont l'avantage de croître sans défauts sur des substrats conducteurs.



# Bibliographie

- (2007). *Philosophical Magazine* 87.13 (cf. p. 21).
- ABOUZAID, M., P. TAILPIED, P. RUTERANA, C. LIU, B. XIAO, S. CHO, Y. MOON et H. MORKOC (2006). « [A TEM study of ZnO layers deposited by MBE and RF magnetron sputtering](#) ». *Superlattices and Microstructures* 39.1-4, p. 387 (cf. p. 75).
- ADACHI, Y., N. OHASHI, T. OHNISHI, T. OHGAKI, I. SAKAGUCHI, H. HANEDA et M. LIPPMAA (2008). « [Change in Polarity of Zinc Oxide Films Grown on Sapphire Substrates Without Insertion of Any Buffer Layer](#) ». *Journal of Materials Research* 23.12, p. 3269 (cf. p. 92).
- ADACHI, Y., N. OHASHI, T. OHGAKI, T. OHNISHI, I. SAKAGUCHI, S. UEDA, H. YOSHIKAWA, K. KOBAYASHI, J. R. WILLIAMS, T. OGINO et H. HANEDA (2011). « [Polarity of heavily doped ZnO films grown on sapphire and SiO<sub>2</sub> glass substrates by pulsed laser deposition](#) ». *Thin Solid Films* 519.18, p. 5875–5881 (cf. p. 92).
- ADEKORE, B. T., J. M. PIERCE, R. F. DAVIS, D. W. BARLAGE et J. F. MUTH (2007). « [Nitrogen acceptors in bulk ZnO \(000-1\) substrates and homoepitaxial ZnO films](#) ». *Journal of Applied Physics* 102.2, p. 024908–12 (cf. p. 148, 150, 165, 166).
- AL-SULEIMAN, M. A. M., A. BAKIN et A. WAAG (2009). « [Mechanisms for high internal quantum efficiency of ZnO nanorods](#) ». *Journal of Applied Physics* 106.6, p. 063111 (cf. p. 114).
- ALIVOV, Y. I., D. C. LOOK, B. M. ATAIEV, M. V. CHUKICHEV, V. V. MAMEDOV, V. I. ZINENKO, Y. A. AGAFONOV et A. N. PUSTOVIT (déc. 2004). « [Fabrication of ZnO-based metal-insulator-semiconductor diodes by ion implantation](#) ». *Solid-State Electronics* 48.12, p. 2343–2346 (cf. p. 148).
- ALLOING, B., S. VEZIAN, O. TOTTEREAU, P. VENNEGUES, E. BERAUDO et J. ZUNIGA-PEREZ (2011). « [On the polarity of GaN micro- and nanowires epitaxially grown on sapphire \(0001\) and Si\(111\) substrates by metal organic vapor phase epitaxy and ammonia-molecular beam epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 98.1, p. 011914 (cf. p. 95).
- ANSES (2010). *Effets sanitaires des systèmes d'éclairage utilisant des diodes électroluminescentes (LED)*.  
<http://www.afsset.fr/index.php?pageid=2248&parentid=523> (cf. p. 18).

- AOKI, M., H. YAMANE, M. SHIMADA, T. KAJIWARA, S. SARAYAMA et F. J. DISALVO (jan. 2002). « [Morphology and Polarity of GaN Single Crystals Synthesized by the Na Flux Method](#) ». *Crystal Growth & Design* 2.1, p. 55–58 (cf. p. 95).
- AVRAAM, P. W., N. D. M. HINE, P. TANGNEY et P. D. HAYNES (juin 2011). « [Factors influencing the distribution of charge in polar nanocrystals](#) ». *Physical Review B* 83.24, p. 241402 (cf. p. 93).
- AZAROV, A. Y., S. O. KUCHEYEV, A. I. TITOV et P. A. KARASEOV (oct. 2007). « [Effect of the density of collision cascades on ion implantation damage in ZnO](#) ». *Journal of Applied Physics* 102.8, p. 083547–5 (cf. p. 151).
- BAE, J. Y., J. YOO et G. YI (2006). « [Fabrication and photoluminescent characteristics of ZnO Mg\[0.2\]Zn\[0.8\]O coaxial nanorod single quantum well structures](#) ». *Applied Physics Letters* 89.17, p. 173114 (cf. p. 29, 41, 119).
- BAI, J, M DUDLEY, W. SUN, H. WANG et M. KHAN (jan. 2006). « [Reduction of threading dislocation densities in AlN/sapphire epilayers driven by growth mode modification](#) ». *Applied Physics Letters* 88.5, p. 051903 (cf. p. 102, 107, 108, 110).
- BANO, N., S. ZAMAN, A. ZAINELABDIN, S. HUSSAIN, I. HUSSAIN, O. NUR et M. WILLANDER (2010). « [ZnO-organic hybrid white light emitting diodes grown on flexible plastic using low temperature aqueous chemical method](#) ». *Journal of Applied Physics* 108.4, p. 043103 (cf. p. 36, 182).
- BARNES, T. M., K. OLSON et C. A. WOLDEN (2005). « [On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide](#) ». *Applied Physics Letters* 86.11, p. 112112 (cf. p. 34).
- BAXTER, J. B., F. WU et E. S. AYDIL (nov. 2003). « [Growth mechanism and characterization of zinc oxide hexagonal columns](#) ». *Applied Physics Letters* 83.18, p. 3797–3799 (cf. p. 67).
- BEAUMONT, B., P. VENNEGUES et P. GIBART (sept. 2001). « [Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN](#) ». *physica status solidi (b)* 227.1, p. 1–43 (cf. p. 102, 105, 108–110).
- BÉAUR, L., T. BRETAGNON, B. GIL, A. KAVOKIN, T. GUILLET, C. BRIMONT, D. TAINOFF, M. TEISSEIRE et J. CHAUVEAU (oct. 2011). « [Exciton radiative properties in nonpolar homoepitaxial ZnO/\(Zn,Mg\)O quantum wells](#) ». *Physical Review B* 84.16, p. 165312 (cf. p. 76, 118).
- BEHREND, A., A. BAKIN et A. WAAG (fév. 2009). « [Investigation of ZnO nanopillars fabrication in a new Thomas Swan close coupled showerhead MOCVD reactor](#) ». *Microelectronics Journal* 40.2, p. 280–282 (cf. p. 68, 69).
- BENAMARA, M., Z. LILIENTAL-WEBER, S. KELLERMANN, W. SWIDER, J. WASHBURN, J. MAZUR et E. D. BOURRET-COURCHESNE (sept. 2000). « [Study of high quality GaN grown by OMVPE using an intermediate layer](#) ». *Journal of Crystal Growth* 218.2-4, p. 447–450 (cf. p. 102, 108).

- BERGBAUER, W., M. STRASSBURG, C. KOLPER, N. LINDER, C. RODER, J. LAHNEMANN, A. TRAMPERT, S. FUNDLING, S. F. LI, H. WEHMANN et A. WAAG (juil. 2010). « [Continuous-flux MOVPE growth of position-controlled N-face GaN nanorods and embedded InGaN quantum wells](#) ». *Nanotechnology* 21.30, p. 305201 (cf. p. 95, 97, 98).
- BERGBAUER, W., M. STRASSBURG, C. KOLPER, N. LINDER, C. RODER, J. LAHNEMANN, A. TRAMPERT, S. FUNDLING, S. LI, H. WEHMANN et A. WAAG (jan. 2011). « [N-face GaN nanorods : Continuous-flux MOVPE growth and morphological properties](#) ». *Journal of Crystal Growth* 315.1, p. 164–167 (cf. p. 95, 98).
- BIERWAGEN, O., T. IVE, C. G. Van de WALLE et J. S. SPECK (2008). « [Causes of incorrect carrier-type identification in van der Pauw–Hall measurements](#) ». *Applied Physics Letters* 93.24, p. 242108 (cf. p. 35).
- BISWAS, M., Y. S. JUNG, H. K. KIM, K. KUMAR, G. J. HUGHES, S. NEWCOMB, M. O. HENRY et E. MCGLYNN (juin 2011). « [Microscopic origins of the surface exciton photoluminescence peak in ZnO nanostructures](#) ». *Physical Review B* 83.23, p. 235320 (cf. p. 113).
- BLANK, H., P. DELAVIGNETTE, R. GEVERS et S. AMELINCKX (1964). « [Fault Structures in Wurtzite](#) ». *physica status solidi (b)* 7.3, p. 747–764 (cf. p. 61).
- BONAFOS, C., D. MATHIOT et A. CLAVERIE (mar. 1998). « [Ostwald ripening of end-of-range defects in silicon](#) ». *Journal of Applied Physics* 83.6, p. 3008–3017 (cf. p. 162).
- BORSETH, T. M., F. TUOMISTO, J. S. CHRISTENSEN, E. V. MONAKHOV, B. G. SVENSSON et A. Y. KUZNETSOV (jan. 2008). « [Vacancy clustering and acceptor activation in nitrogen-implanted ZnO](#) ». *Physical Review B* 77.4, p. 045204–6 (cf. p. 148, 150, 160).
- BULLOUGH, R. et M. WOOD (mai 1980). « [Mechanisms of radiation induced creep and growth](#) ». *Journal of Nuclear Materials* 90.1-3, p. 1–21 (cf. p. 163).
- CAO, B. Q., M. LORENZ, M. BRANDT, H. v. WENCKSTERN, J. LENZNER, G. BIEHNE et M. GRUNDMANN (2008). « [p-type conducting ZnO :P microwires prepared by direct carbothermal growth](#) ». *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 2.1, p. 37–39 (cf. p. 36).
- CAO, B. Q., J. ZUNIGA-PEREZ, C. CZEKALLA, H. HILMER, J. LENZNER, N. BOUKOS, A. TRAVLOS, M. LORENZ et M. GRUNDMANN (2010). « [Tuning the lateral density of ZnO nanowire arrays and its application as physical templates for radial nanowire heterostructures](#) ». *Journal of Materials Chemistry* 20.19, p. 3848–3854 (cf. p. 28, 86, 90).
- CAO, B., J. ZUNIGA-PEREZ, N. BOUKOS, C. CZEKALLA, H. HILMER, J. LENZNER, A. TRAVLOS, M. LORENZ et M. GRUNDMANN (juil. 2009). « [Homogeneous](#)

- core/shell ZnO/ZnMgO quantum well heterostructures on vertical ZnO nanowires ». *Nanotechnology* 20.30, p. 305701 (cf. p. 28, 41, 119).
- CHANG, P., C. CHIEN, D. STICHTENOTH, C. RONNING et J. G. LU (2007). « Finite size effect in ZnO nanowires ». *Applied Physics Letters* 90.11, p. 113101 (cf. p. 69).
- CHASTEL, Y. (2011). *Mécanismes physiques de la déformation*.  
[http://mms2.enscm.fr/mat\\_paris/deformation/polycop/polycop.php](http://mms2.enscm.fr/mat_paris/deformation/polycop/polycop.php) (cf. p. 128).
- CHAUVEAU, J. M. (2011). *Physical Review B* (cf. p. 24, 183).
- CHAUVEAU, J., P. VENNEGUES, M. LAUGT, C. DEPARIS, J. ZUNIGA-PEREZ et C. MORHAIN (2008). « Interface structure and anisotropic strain relaxation of nonpolar wurtzite (1120) and (1010) orientations : ZnO epilayers grown on sapphire ». *Journal of Applied Physics* 104.7, p. 073535 (cf. p. 128, 130).
- CHAUVEAU, J., M. TEISSEIRE, H. KIM-CHAUVEAU, C. DEPARIS, C. MORHAIN et B. VINTER (2010). « Benefits of homoepitaxy on the properties of nonpolar (Zn,Mg)O/ZnO quantum wells on a-plane ZnO substrates ». *Applied Physics Letters* 97.8, p. 081903 (cf. p. 24, 76, 118, 126).
- CHAUVEAU, J., M. TEISSEIRE, H. KIM-CHAUVEAU, C. MORHAIN, C. DEPARIS et B. VINTER (2011). « Anisotropic strain effects on the photoluminescence emission from heteroepitaxial and homoepitaxial nonpolar (Zn,Mg)O/ZnO quantum wells ». *Journal of Applied Physics* 109.10, p. 102420 (cf. p. 24).
- CHEMICOOOL (2011). *Chemicool Periodic Table*. <http://www.chemicool.com/> (cf. p. 147).
- CHEN, L., Z. XIONG, Q. WAN et D. LI (juil. 2010a). « Realization of p-type ZnO by (nN, Mg) codoping from first-principles ». *Optical Materials* 32.9, p. 1216–1222 (cf. p. 34, 36).
- CHEN, M., M. LU, Y. WU, J. SONG, C. LEE, M. LU, Y. CHANG, L. CHOU, Z. L. WANG et L. CHEN (nov. 2010b). « Near UV LEDs Made with in Situ Doped p-n Homo Junction ZnO Nanowire Arrays ». *Nano Letters* 10.11, p. 4387–4393 (cf. p. 31, 36, 182).
- CHEN, X, G PERILLAT-MERCEROZ, D SAM-GIAO, C DURAND et J EYMERY (oct. 2010c). « Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates ». *Applied Physics Letters* 97.15, p. 151909 (cf. p. 94).
- CHEN, X. (2011). « Vapor phase epitaxy of GaN nanowires ». Thèse de doct. Université de Grenoble (cf. p. 98).
- CHEN, X., J. HWANG, G. PERILLAT-MERCEROZ, S. LANDIS, B. MARTIN, D. LE SI DANG, J. EYMERY et C. DURAND (mai 2011). « Wafer-scale selective area growth of GaN hexagonal prismatic nanostructures on c-sapphire substrate ». *Journal of Crystal Growth* 322.1, p. 15–22 (cf. p. 94).
- CHEN, Z. Q., M. MAEKAWA, A. KAWASUSO, R. SUZUKI et T. OHDAIRA (2005). « Interaction of nitrogen with vacancy defects in N+ implanted ZnO studied using a slow positron beam ». *Applied Physics Letters* 87.9, p. 091910 (cf. p. 150, 160).

- CHEN, Z., T SEKIGUCHI, X. YUAN, M MAEKAWA et A KAWASUSO (jan. 2004). « [N<sup>+</sup> ion-implantation-induced defects in ZnO studied with a slow positron beam](#) ». *Journal of Physics : Condensed Matter* 16.2, S293–S299 (cf. p. [148](#), [150](#), [160](#)).
- CHERNS, D. et Y. SUN (fév. 2008). « [Defect reduction by epitaxial lateral overgrowth of nanorods in ZnO/\(0001\) sapphire films](#) ». *Applied Physics Letters* 92.5, p. 051909–3 (cf. p. [67](#), [68](#), [70](#), [89](#), [102](#), [109](#)).
- CHERNS, D., L. MESHI, I. GRIFFITHS, S. KHONGPHETSAK, S. V. NOVIKOV, N. R. S. FARLEY, R. P. CAMPION et C. T. FOXON (2008a). « [Defect-controlled growth of GaN nanorods on \(0001\)sapphire by molecular beam epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 93.11, p. 111911–3 (cf. p. [103](#)).
- CHERNS, D., L. MESHI, I. GRIFFITHS, S. KHONGPHETSAK, S. V. NOVIKOV, N. FARLEY, R. P. CAMPION et C. T. FOXON (mar. 2008b). « [Defect reduction in GaN-\(0001\)sapphire films grown by molecular beam epitaxy using nanocolumn intermediate layers](#) ». *Applied Physics Letters* 92.12, p. 121902–3 (cf. p. [95](#), [102](#), [109](#), [110](#)).
- CHEZE, C., L. GEELHAAR, O. BRANDT, W. M. WEBER, H. RIECHERT, S. MUNCH, R. ROTHEMUND, S. REITZENSTEIN, A. FORCHEL, T. KEHAGIAS, P. KOMNINOU, G. P. DIMITRAKOPULOS et T. KARAKOSTAS (juil. 2010). « [Direct comparison of catalyst-free and catalyst-induced GaN nanowires](#) ». *Nano Research* 3.7, p. 528–536 (cf. p. [95](#)).
- CHISHOLM, J. A. et P. D. BRISTOWE (sept. 2001). « [Ab initio study of the effect of doping on stacking faults in GaN](#) ». *Journal of Crystal Growth* 230.3-4, p. 432–437 (cf. p. [161](#)).
- CHU, S., G. WANG, W. ZHOU, Y. LIN, L. CHERNYAK, J. ZHAO, J. KONG, L. LI, J. REN et J. LIU (2011). « [Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires](#) ». *Nat Nano* 6.8, p. 506–510 (cf. p. [31](#), [36](#), [178](#), [182](#)).
- CICERO, G, A FERRETTI et A CATELLANI (nov. 2009). « [Surface-induced polarity inversion in ZnO nanowires](#) ». *Physical Review B* 80.20, 201304(R) (cf. p. [94](#)).
- COLEMAN, V. A., H. H. TAN, C. JAGADISH, S. O. KUCHEYEV et J. ZOU (déc. 2005). « [Thermal stability of ion-implanted ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 87.23, p. 231912–3 (cf. p. [150](#), [174](#)).
- COMMISSION\_EUROPENNE (2011). *Critical raw materials*.  
[http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index_en.htm)  
(cf. p. [27](#)).
- COMPOUNDSEMI\_ONLINE (2006). *Tokyo Denpa Offers 3-Inch Zinc Oxide Wafers*.  
<http://www.compoundsemi.com/documents/articles/news/6303.html> (cf. p. [24](#)).
- CONG, G. W., H. Y. WEI, P. F. ZHANG, W. Q. PENG, J. J. WU, X. L. LIU, C. M. JIAO, W. G. HU, Q. S. ZHU et Z. G. WANG (déc. 2005). « [One-step growth of ZnO from film to vertically well-aligned nanorods and the morphology-dependent Raman scattering](#) ». *Applied Physics Letters* 87.23, p. 231903–3 (cf. p. [68](#), [90](#)).



- CONSONNI, V. et G. FEUILLET (fév. 2011). « [Effects of chlorine drag on the annealing-induced abnormal grain growth in polycrystalline CdTe](#) ». *Journal of Crystal Growth* 316.1, p. 1–5 (cf. p. 84).
- CONSONNI, V., G. REY, J. BONAIME, N. KARST, B. DOISNEAU, H. ROUSSEL, S. RENET et D. BELLET (2011). « [Synthesis and physical properties of ZnO/CdTe core shell nanowires grown by low-cost deposition methods](#) ». *Applied Physics Letters* 98.11, p. 111906 (cf. p. 31).
- CONTRERAS, O., F. A. PONCE, J. CHRISTEN, A. DADGAR et A. KROST (2002). « [Dislocation annihilation by silicon delta-doping in GaN epitaxy on Si](#) ». *Applied Physics Letters* 81.25, p. 4712 (cf. p. 102, 107, 108).
- COUDERC, J. J., J. J. DEMAÏ, G. VANDERSCHAEVE et A. PEIGNEY (1995). « [HREM Observations of Ion Bombardment-Induced Dislocation Loops in ZnO](#) ». *Microscopy Microanalysis Microstructures* 6.2, p. 229 (cf. p. 44, 63, 150, 151, 157, 159).
- CUI, Y. et F. BRUNEVAL (2010). « [p-type doping and codoping of ZnO based on nitrogen is ineffective : An ab initio clue](#) ». *Applied Physics Letters* 97.4, p. 042108 (cf. p. 147, 149).
- DADGAR, A., A. KRTSCHIL, F. BERTRAM, S. GIEMSCH, T. HEMPEL, P. VEIT, A. DIEZ, N. OLEYNIK, R. CLOS, J. CHRISTEN et A. KROST (2005). « [ZnO MOVPE growth : From local impurity incorporation towards p-type doping](#) ». *Superlattices and Microstructures* 38.4-6, p. 245–255 (cf. p. 35).
- DAG, S., S. WANG et L. WANG (juin 2011). « [Large Surface Dipole Moments in ZnO Nanorods](#) ». *Nano Letters* 11.6, p. 2348–2352 (cf. p. 94).
- DANEU, N., A. RECNIK, S. BERNIK et D. KOLAR (déc. 2000). « [Microstructural development in SnO<sub>2</sub>-doped ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics](#) ». *Journal of the American Ceramic Society* 83.12, p. 3165–3171 (cf. p. 93).
- DANG, G. T., T. KAWAHARAMURA, N. NITTA, T. HIRAO, T. YOSHIE et M. TANIWAKI (2011). « [Photoluminescence, morphology, and structure of hydrothermal ZnO implanted at room temperature with 60 keV Sn<sup>+</sup> ions](#) ». *Journal of Applied Physics* 109.12, p. 123516 (cf. p. 165).
- DAUDIN, B. et Y. HORI (2005). « Boîtes quantiques dopées avec des ions de terres rares pour l'émission de lumière visible ». *Techniques de l'ingénieur* (cf. p. 22).
- DAUDIN, B., J. L. ROUVIERE et M. ARLERY (oct. 1996). « [Polarity determination of GaN films by ion channeling and convergent beam electron diffraction](#) ». *Applied Physics Letters* 69.17, p. 2480–2482 (cf. p. 95).
- DEN HERTOOG, M. (2009). « Caractérisation de nanofils de silicium par microscopie électronique en transmission ». Thèse de doct. Université Joseph-Fourier (cf. p. 48).
- DEPARTMENT\_OF\_ENERGY (2010). *Multi-year R&D plan*.  
<http://www1.eere.energy.gov/buildings/ssl/projects.html> (cf. p. 17).
- DIETRICH, C. P., M. LANGE, G. BENNDORF, H. von WENCKSTERN et M. GRUNDMANN (fév. 2010). « [Donor-acceptor pair recombination in](#)

- non-stoichiometric ZnO thin films ». *Solid State Communications* 150.7-8, p. 379–382 (cf. p. 166).
- DING, Y., X. Y. KONG et Z. L. WANG (jan. 2004). « Interface and defect structures of Zn-ZnO core-shell heteronanobelts ». *Journal of Applied Physics* 95.1, p. 306–310 (cf. p. 106).
- DING, Y. et Z. L. WANG (avr. 2009). « Structures of planar defects in ZnO nanobelts and nanowires ». *Micron* 40.3, p. 335–342 (cf. p. 70, 102).
- DONG, L. et S. P. ALPAY (juil. 2011). « Theoretical analysis of the crystal structure, band-gap energy, polarization, and piezoelectric properties of ZnO-BeO solid solutions ». *Physical Review B* 84.3, p. 035315 (cf. p. 26).
- DONG, Y., F. TUOMISTO, B. G. SVENSSON, A. Y. KUZNETSOV et L. J. BRILLSON (fév. 2010). « Vacancy defect and defect cluster energetics in ion-implanted ZnO ». *Physical Review B* 81.8, p. 081201 (cf. p. 112, 113, 150, 160, 167).
- DRUM, C. M. (1965). « Intersecting faults on basal and prismatic planes in aluminium nitride ». *Philosophical Magazine* 11.110, p. 313 (cf. p. 54, 61).
- DUAN, X. M., C. STAMPFL, M. M. M. BILEK, D. R. MCKENZIE et S. WEI (fév. 2011). « Design of shallow acceptors in ZnO through early transition metals codoped with N acceptors ». *Physical Review B* 83.8, p. 085202 (cf. p. 34).
- EDWARDS, P. R., R. W. MARTIN, I. M. WATSON, C. LIU, R. A. TAYLOR, J. H. RICE, J. H. NA, J. W. ROBINSON et J. D. SMITH (2004). « Quantum dot emission from site-controlled InGaN/GaN micropylar arrays ». *Applied Physics Letters* 85.19, p. 4281 (cf. p. 94).
- ELIAS, J., C. LÉVY-CLÉMENT, M. BECHELANY, J. MICHLER, G. WANG, Z. WANG et L. PHILIPPE (avr. 2010). « Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition ». *Advanced Materials* 22.14, p. 1607–1612 (cf. p. 28).
- ENERZINE.COM (2010). *La promesse du LED, pas forcément plus verte*.  
<http://www.enerzine.com/15/10261+la-promesse-du-led-pas-forcement-plus-verte+.html>  
 (cf. p. 17).
- FALLERT, J., R. HAUSCHILD, F. STELZL, A. URBAN, M. WISSINGER, H. ZHOU, C. KLINGSHIRN et H. KALT (2007). « Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals ». *Journal of Applied Physics* 101.7, p. 073506 (cf. p. 114).
- FAN, Z., P.-c. CHANG, J. G. LU, E. C. WALTER, R. M. PENNER, C.-h. LIN et H. P. LEE (2004). « Photoluminescence and polarized photodetection of single ZnO nanowires ». *Applied Physics Letters* 85.25, p. 6128 (cf. p. 177).
- FANG, F., D. ZHAO, B. LI, Z. ZHANG, J. ZHANG et D. SHEN (juil. 2009a). « Growth and photoluminescence of vertically aligned ZnO nanowires/nanowalls ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 42.13, p. 135415 (cf. p. 29, 70).
- FANG, X., J. LI, D. ZHAO, D. SHEN, B. LI et X. WANG (déc. 2009b). « Phosphorus-Doped p-Type ZnO Nanorods and ZnO Nanorod p-n Homojunction

- LED Fabricated by Hydrothermal Method ». *The Journal of Physical Chemistry C* 113.50, p. 21208–21212 (cf. p. 31).
- FIGGE, S, T ASCHENBRENNER, C KRUSE, G KUNERT, M SCHOWALTER, A ROSENAUER et D HOMMEL (jan. 2011). « A structural investigation of highly ordered catalyst- and mask-free GaN nanorods ». *Nanotechnology* 22.2, p. 025603 (cf. p. 95).
- FLORO, J., D. FOLLSTAEDT, P PROVENCIO, S. HEARNE et S. LEE (déc. 2004). « Misfit dislocation formation in the AlGaIn/GaN heterointerface ». *Journal of Applied Physics* 96.12, p. 7087–7094 (cf. p. 128).
- FOLL, H. et M. WILKENS (1977). « Transmission electron microscope studies of dislocation loops in heavy-ion irradiated H.C.P. cobalt ». *physica status solidi (a)* 39.2, p. 561–571 (cf. p. 63, 155, 160).
- FONS, P., H. TAMPO, A. V. KOLOBOV, M. OHKUBO, S. NIKI, J. TOMINAGA, R. CARBONI, F. BOSCHERINI et S. FRIEDRICH (fév. 2006). « Direct Observation of Nitrogen Location in Molecular Beam Epitaxy Grown Nitrogen-Doped ZnO ». *Physical Review Letters* 96.4, p. 045504 (cf. p. 149).
- GALLAGHER (1970). « Influence of alloying, temperature, and related effects on stacking fault energy ». *Metallurgical Transactions* 1.9, p. 2429 (cf. p. 161, 162).
- GAO, J., R. QIN, G. LUO, J. LU, Y. LEPRINCE-WANG, H. YE, Z. LIAO, Q. ZHAO et D. YU (juil. 2010). « First-principles study of the formation mechanisms of nitrogen molecule in annealed ZnO ». *Physics Letters A* 374.34, p. 3546–3550 (cf. p. 149).
- GLAS, F. (2006). « Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires ». *Physical Review B* 74.12, p. 121302 (cf. p. 130).
- GOLAND, A. N. et D. T. KEATING (fév. 1970). « Lattice Parameter, Volume, and Length Changes in Crystals Containing Dislocation Loops ». *Journal of Applied Physics* 41.2, p. 814–815 (cf. p. 163, 165).
- GRANDJEAN, N., J. MASSIES, Y. MARTINEZ, P. VENNEGUES, M. LEROUX et M. LAUGT (juil. 1997). « GaN epitaxial growth on sapphire (0 0 0 1) : the role of the substrate nitridation ». *Journal of Crystal Growth* 178.3, p. 220–228 (cf. p. 75).
- GRANDJEAN, N., A. DUSSAIGNE, S. PEZZAGNA et P. VENNEGUES (avr. 2003). « Control of the polarity of GaN films using an Mg adsorption layer ». *Journal of Crystal Growth* 251.1-4, p. 460–464 (cf. p. 92).
- GRIFFITHS, M. (oct. 1993). « Evolution of microstructure in hcp metals during irradiation ». *Journal of Nuclear Materials* 205, p. 225–241 (cf. p. 63, 162).
- GU, Q. L., C. C. LING, G. BRAUER, W. ANWAND, W. SKORUPA, Y. F. HSU, A. B. DJURISIC, C. Y. ZHU, S. FUNG et L. W. LU (2008). « Deep level defects in a nitrogen-implanted ZnO homogeneous p-n junction ». *Applied Physics Letters* 92.22, p. 222109 (cf. p. 148).

- HE, H., Q. YANG, J. WANG et Z. YE (mai 2011a). « [Layer-structured ZnO nanowire arrays with dominant surface- and acceptor-related emissions](#) ». *Materials Letters* 65.9, p. 1351–1354 (cf. p. 113).
- HE, H., Q. YANG, C. LIU, L. SUN et Z. YE (jan. 2011b). « [Size-Dependent Surface Effects on the Photoluminescence in ZnO Nanorods](#) ». *The Journal of Physical Chemistry C* 115.1, p. 58–64 (cf. p. 114).
- HENNEGHIEN, A. (2010). « Étude et optimisation de l'émission et de l'extraction de lumière des nanofils semiconducteurs grand gap : application à des dispositifs électroluminescents ». Thèse de doct. Université de Grenoble (cf. p. 30).
- HENNEGHIEN, A., G. TOURBOT, B. DAUDIN, O. LARTIGUE, Y. DESIERES et J. GERARD (jan. 2011). « [Optical anisotropy and light extraction efficiency of MBE grown GaN nanowires epilayers](#) ». *Optics Express* 19.2, p. 527–539 (cf. p. 30).
- HERSEE, S. D., X. SUN et X. WANG (2006). « [The Controlled Growth of GaN Nanowires](#) ». *Nano Letters* 6.8, p. 1808–1811 (cf. p. 94).
- HERTOG, M. I. den, H. SCHMID, D. COOPER, J. ROUVIERE, M. T. BJORK, H. RIEL, P. RIVALLIN, S. KARG et W. RIESS (nov. 2009). « [Mapping Active Dopants in Single Silicon Nanowires Using Off-Axis Electron Holography](#) ». *Nano Letters* 9.11, p. 3837–3843 (cf. p. 48).
- HESTROFFER, K, R MATA, D CAMACHO, C LECLERE, G TOURBOT, Y. NIQUET, A CROS, C BOUGEROL, H RENEVIER et B DAUDIN (oct. 2010). « [The structural properties of GaN/AlN core-shell nanocolumn heterostructures](#) ». *Nanotechnology* 21.41, p. 415702 (cf. p. 133).
- HESTROFFER, K, C LECLERE, C BOUGEROL, H RENEVIER et B DAUDIN (2011). « Polarity of GaN Nanowires Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy on Si(111) » (cf. p. 95).
- HILLAIRET, J, C MAIRY, J ESPINASSE et V LEVY (déc. 1970). « [Etude des lacunes de trempe dans le magnésium](#) ». *Acta Metallurgica* 18.12, p. 1285–1292 (cf. p. 63, 155, 161, 162).
- HIRTH, J. P. et J. LOTHE (1982). *Theory of dislocations*. Krieger Pub. Co. (cf. p. 60, 61, 162).
- HOFFMANN, P. et C. PETTENKOFER (fév. 2011). « [Chemical nature of N-ions incorporated into epitaxial ZnO films](#) ». *physica status solidi (b)* 248.2, p. 327–333 (cf. p. 149).
- HONG, Y. J., S. J. AN, H. S. JUNG, C. LEE et G. YI (2007). « [Position-Controlled Selective Growth of ZnO Nanorods on Si Substrates Using Facet-Controlled GaN Micropatterns](#) ». *Advanced Materials* 19.24, p. 4416–4419 (cf. p. 29, 101).
- HOOD, G. (1993). « [Diffusion in alpha-Zr, HCP and Open Metals](#) ». *Defect and Diffusion Forum* 95-98, p. 755–774 (cf. p. 170).

- HU, J. Q., Q. LI, N. B. WONG, C. S. LEE et S. T. LEE (mar. 2002). « [Synthesis of Uniform Hexagonal Prismatic ZnO Whiskers](#) ». *Chemistry of Materials* 14.3, p. 1216–1219 (cf. p. 69, 70).
- HUANG, Y. L., M. SEIBT et B. PLIKAT (1998). « [Nonconservative Ostwald ripening of dislocation loops in silicon](#) ». *Applied Physics Letters* 73.20, p. 2956 (cf. p. 162).
- HUMPHREYS, C. J. (avr. 2008). « [Solid-State Ligthing](#) ». *MRS Bulletin* 33, p. 459–470 (cf. p. 16, 21, 23).
- HWANG, J., F. DONATINI, J. PERNOT, R. THIERRY, P. FERRET et L. S. DANG (nov. 2011). « [Carrier depletion and exciton diffusion in a single ZnO nanowire](#) ». *Nanotechnology* 22, p. 475704 (cf. p. 30).
- IKEJIRI, K., J. NOBORISAKA, S. HARA, J. MOTOHISA et T. FUKUI (jan. 2007). « [Mechanism of catalyst-free growth of GaAs nanowires by selective area MOVPE](#) ». *Journal of Crystal Growth* 298, p. 616–619 (cf. p. 88).
- IRMSCHER, K., M. ALBRECHT, B. HEIMBRODT, M. NAUMANN, T. REMMELE, D. SCHULZ, T. SCHULZ et R. FORNARI (2009). « [Coloration of zinc oxide crystals originating from particle plasmons](#) ». *physica status solidi (c)* 6.12, p. 2658–2660 (cf. p. 152).
- IWANAGA, H. (1972). « [Correction](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 11.3, p. 429 (cf. p. 38, 66).
- IWANAGA, H. et N. SHIBATA (1972). « [Note on orientation of ZnO ribbon crystal](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 11.1, p. 121 (cf. p. 38, 66).
- IWANAGA, H., T. YOSHIIE, T. YAMAGUCHI et N. SHIBATA (juil. 1980). « [Effects of an electric field on the growth of CdS crystals](#) ». *Journal of Crystal Growth* 49.3, p. 541–546 (cf. p. 68).
- IWANAGA, H., N. SHIBATA, O. NITTONO et M. KASUGA (déc. 1978). « [Crystal growth in c direction and crystallographic polarity in ZnO crystals](#) ». *Journal of Crystal Growth* 45, p. 228–232 (cf. p. 66).
- IZAKI, M., T. SHINAGAWA et H. TAKAHASHI (avr. 2006). « [Room temperature ultraviolet light emitting ZnO layer prepared by low-temperature electrodeposition](#) ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 39.8, p. 1481–1484 (cf. p. 69).
- JAGADISH, C. et S. J. PEARTON (2006). *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures*. Elsevier (cf. p. 31).
- JANG, E., J. Y. BAE, J. YOO, W. I. PARK, D. KIM, G. YI, T. YATSUI et M. OHTSU (2006). « [Quantum confinement effect in ZnO MgZnO multishell nanorod heterostructures](#) ». *Applied Physics Letters* 88.2, p. 023102 (cf. p. 41, 119).
- JANOTTI, A. et C. G. Van de WALLE (oct. 2007). « [Native point defects in ZnO](#) ». *Physical Review B* 76.16, p. 165202–22 (cf. p. 160).
- JASINSKI, J., D. ZHANG, J. PARRA, V. KATKANANT et V. J. LEPPERT (mar. 2008). « [Application of channeling-enhanced electron energy-loss spectroscopy for polarity](#) ».

- determination in ZnO nanopillars ». *Applied Physics Letters* 92.9, p. 093104–3 (cf. p. 67).
- JEONG, J. S., J. Y. LEE, J. H. CHO, C. J. LEE, S. AN, G. YI et R. GRONSKY (2005). « Growth behaviour of well-aligned ZnO nanowires on a Si substrate at low temperature and their optical properties ». *Nanotechnology* 16.10, p. 2455–2461 (cf. p. 29, 69, 70).
- JEONG, M., B. OH, W. LEE et J. MYOUNG (juil. 2004). « Comparative study on the growth characteristics of ZnO nanowires and thin films by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) ». *Journal of Crystal Growth* 268.1-2, p. 149–154 (cf. p. 68, 70).
- JEONG, M., S. LEE, J. SEO et J. MYOUNG (2007). « The effect of stacking fault formation on optical properties in vertically aligned ZnO nanowires ». *Nanotechnology* 18.30, p. 305701 (cf. p. 70).
- JOHANSEN, K. M., A. ZUBIAGA, I. MAKONEN, F. TUOMISTO, P. T. NEUVONEN, K. E. KNUTSEN, E. V. MONAKHOV, A. Y. KUZNETSOV et B. G. SVENSSON (juin 2011). « Identification of substitutional Li in n-type ZnO and its role as an acceptor ». *Physical Review B* 83.24, p. 245208 (cf. p. 166).
- JONES, K. S., J. LIU, L. ZHANG, V. KRISHNAMOORTHY et R. T. DEHOFF (déc. 1995). « Studies of the interactions between (311) defects and type I and II dislocation loops in Si+ implanted silicon ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 106.1-4, p. 227–232 (cf. p. 149).
- JOSTSONS, A., R. BLAKE, J. NAPIER, P. KELLY et K. FARRELL (nov. 1977). « Faulted loops in neutron-irradiated zirconium ». *Journal of Nuclear Materials* 68.3, p. 267–276 (cf. p. 63, 155, 162).
- JUNG, M., S. PARK, S. HA, S. OH, Y. CHO, J. PARK, I. IM, B. KOO, T. YAO et J. CHANG (juin 2008). « Localization of the excitonic luminescence of ZnO nano-tetrapods ». *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 40.8, p. 2761–2764 (cf. p. 113).
- KAMATA, A., H. MITSUHASHI et H. FUJITA (1993). « Origin of the low doping efficiency of nitrogen acceptors in ZnSe grown by metalorganic chemical vapor deposition ». *Applied Physics Letters* 63.24, p. 3353 (cf. p. 148).
- KATO, H., T. YAMAMURO, A. OGAWA, C. KYOTANI et M. SANO (2011). « Impact of Mixture Gas Plasma of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> as the N Source on ZnO-Based Ultraviolet Light-Emitting Diodes Fabricated by Molecular Beam Epitaxy ». *Applied Physics Express* 4, p. 091105 (cf. p. 36, 182).
- KENNEDY, J., D. A. CARDER, A. MARKWITZ et R. J. REEVES (2010). « Properties of nitrogen implanted and electron beam annealed bulk ZnO ». *Journal of Applied Physics* 107.10, p. 103518 (cf. p. 148, 166).



- KIM, D., B. KONG et H. CHO (mar. 2009a). « Synthesis and growth mechanism of catalyst free ZnO nanorods with enhanced aspect ratio by high flow additional carrier gas at low temperature ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 42.6, p. 065406 (cf. p. 70).
- KIM, D., S. MAHANTA, B. KONG, H. CHO et H. KIM (jan. 2009b). « ZnO nanorod arrays grown on glass substrates below glass transition temperature by metalorganic chemical vapor deposition ». *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* 20.0, p. 245–248 (cf. p. 29, 70, 111).
- KIM, D. C., B. H. KONG, H. K. CHO, D. J. PARK et J. Y. LEE (2007a). « Effects of buffer layer thickness on growth and properties of ZnO nanorods grown by metalorganic chemical vapour deposition ». *Nanotechnology* 18.1, p. 015603 (cf. p. 70).
- KIM, Y., C. LEE, Y. J. HONG, G. YI, S. S. KIM et H. CHEONG (2006). « Controlled selective growth of ZnO nanorod and microrod arrays on Si substrates by a wet chemical method ». *Applied Physics Letters* 89.16, p. 163128 (cf. p. 29).
- KIM, Y., J. LEE et G. YI (nov. 2009c). « Vertically aligned ZnO nanostructures grown on graphene layers ». *Applied Physics Letters* 95.21, p. 213101–3 (cf. p. 29).
- KIM, Y., K. PAGE et R. SESHADRI (2007b). « Synchrotron x-ray study of polycrystalline wurtzite  $\text{Zn}(1-x)\text{Mg}(x)\text{O}$  ( $0 < x < 0.15$ ) : Evolution of crystal structure and polarization ». *Applied Physics Letters* 90.10, p. 101904 (cf. p. 57).
- KITAMURA, K., T. YATSUI, M. OHTSU et G. YI (2008). « Fabrication of vertically aligned ultrafine ZnO nanorods using metal organic vapor phase epitaxy with a two-temperature growth method ». *Nanotechnology* 19.17, p. 175305 (cf. p. 70).
- KLAMCHUEN, A., T. YANAGIDA, M. KANAI, K. NAGASHIMA, K. OKA, S. SEKI, M. SUZUKI, Y. HIDAKA, S. KAI et T. KAWAI (2011). « Dopant homogeneity and transport properties of impurity-doped oxide nanowires ». *Applied Physics Letters* 98.5, p. 053107 (cf. p. 28).
- KO, S. H., D. LEE, H. W. KANG, K. H. NAM, J. Y. YEO, S. J. HONG, C. P. GRIGOROPOULOS et H. J. SUNG (fév. 2011). « Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell ». *Nano Letters* 11.2, p. 666–671 (cf. p. 31).
- KOBAYASHI, A., O. F. SANKEY et J. D. DOW (juil. 1983). « Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO ». *Physical Review B* 28.2, p. 946 (cf. p. 147).
- KOESTER, R., J. S. HWANG, C. DURAND, D. LE SI DANG et J. EYMERY (jan. 2010). « Self-assembled growth of catalyst-free GaN wires by metal–organic vapour phase epitaxy ». *Nanotechnology* 21.1, p. 015602 (cf. p. 94, 95).
- KOIKE, K., G.-y. TAKADA, K. FUJIMOTO, S. SASA, M. INOUE et M. YANO (mai 2006). « Characterization of  $[\text{ZnO}]_m[\text{ZnMgO}]_n$  multiple quantum wells grown by molecular beam epitaxy ». *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 32.1-2, p. 191–194 (cf. p. 120).



- KOMATSU, M., N. OHASHI, I. SAKAGUCHI, S. HISHITA et H. HANEDA (avr. 2002). « Ga, N solubility limit in co-implanted ZnO measured by secondary ion mass spectrometry ». *Applied Surface Science* 189.3-4, p. 349–352 (cf. p. 34, 147, 151).
- KORSTER-SCHERGER, O, H SCHMID, N VANDERSCHAEGHE, F WOLF et W MADER (déc. 2007). « ZnO with additions of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Microstructure, defects, and Fe solubility ». *Journal of the American Ceramic Society* 90.12, p. 3984–3991 (cf. p. 92, 93).
- KOSICKI, B. B. (juil. 1969). « Preparation and Structural Properties of GaN Thin Films ». *Journal of Vacuum Science and Technology* 6.4, p. 593 (cf. p. 75).
- KRAUSE, M., M. VINNICHENKO, N. SHEVCHENKO, A. MUCKLICH, S. GEMMING, F. MUNNIK, A. ROGOZIN, A. KOLITSCH et W. MOLLER (mai 2011). « Phase Segregation and Transformations in Arsenic-Implanted ZnO Thin Films ». *The Journal of Physical Chemistry C* 115.17, p. 8798–8807 (cf. p. 150).
- KRTSCHIL, A., A. DADGAR, N. OLEYNIK, J. BLASING, A. DIEZ et A. KROST (2005). « Local p-type conductivity in zinc oxide dual-doped with nitrogen and arsenic ». *Applied Physics Letters* 87.26, p. 262105 (cf. p. 35).
- KRTSCHIL, A., A. DADGAR, A. DIEZ et A. KROST (2007). « Electrical Characterization of Defect States in Local Conductivity Domains in ZnO :N,As Layers ». *Journal of Materials Research* 22.07, p. 1775–1778 (cf. p. 35).
- KUCHEYEV, S. O., J. S. WILLIAMS, C. JAGADISH, J. ZOU, C. EVANS, A. J. NELSON et A. V. HAMZA (mar. 2003). « Ion-beam-produced structural defects in ZnO ». *Physical Review B* 67.9, p. 094115 (cf. p. 150, 153, 154).
- KUYKENDALL, T., P. PAUZAUSKIE, S. LEE, Y. ZHANG, J. GOLDBERGER et P. YANG (2003). « Metalorganic Chemical Vapor Deposition Route to GaN Nanowires with Triangular Cross Sections ». *Nano Letters* 3.8, p. 1063–1066 (cf. p. 94).
- KWAK, C., S. SEO, Y. LEE, S. KIM, S. PARK et S. HAN (juil. 2008). « Structural analysis of ZnO nanorods grown on a ZnO homo-buffer layer by using MOCVD ». *Journal of the Korean Physical Society* 53.1, p. 304–308 (cf. p. 29).
- LAHRECHE, H., P. VENNEGUES, B. BEAUMONT et P. GIBART (sept. 1999). « Growth of high-quality GaN by low-pressure metal-organic vapour phase epitaxy (LP-MOVPE) from 3D islands and lateral overgrowth ». *Journal of Crystal Growth* 205.3, p. 245–252 (cf. p. 102, 108, 110).
- LANGE, M., C. P. DIETRICH, J. ZUNIGA-PEREZ, H. von WENCKSTERN, M. LORENZ et M. GRUNDMANN (2011). « MgZnO/ZnO quantum well nanowire heterostructures with large confinement energies ». *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 29.3, 03A104 (cf. p. 41, 119).
- LANY, S. et A. ZUNGER (mai 2010). « Generalized Koopmans density functional calculations reveal the deep acceptor state of N<sub>2</sub>O in ZnO ». *Physical Review B* 81.20, p. 205209 (cf. p. 147).

- LATU-ROMAIN, E., P. GILET, P. NOEL, J. GARCIA, P. FERRET, M. ROSINA, G. FEUILLET, F. LÉVY et A. CHELNOKOV (2008). « [A generic approach for vertical integration of nanowires](#) ». *Nanotechnology* 19.34, p. 345304 (cf. p. 41, 119, 182).
- LATU-ROMAIN, E., P. GILET, N. CHEVALIER, D. MARIOLLE, F. BERTIN, G. FEUILLET, G. PERILLAT-MERCEROZ, P. FERRET, F. LEVY, P. MURET et A. CHELNOKOV (2010). « [Surface-induced p-type conductivity in ZnO nanopillars investigated by scanning probe microscopy](#) ». *Journal of Applied Physics* 107.12, p. 124307 (cf. p. 30, 183).
- LAUDISE, R. et A. BALLMAN (1960). « [Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide](#) ». *Journal of Physical Chemistry* 64.5, p. 688–691 (cf. p. 70).
- LAUTENSCHLAEGER, S., M. HOFMANN, S. EISERMANN, G. HAAS, M. PINNISCH, A. LAUFER et B. K MEYER (mai 2011). « [A model for acceptor doping in ZnO based on nitrogen pair formation](#) ». *physica status solidi (b)* 248.5, p. 1217–1221 (cf. p. 34, 147, 165, 166, 169, 178, 181, 182).
- LEE, C. Y., T. Y. TSENG, S. Y. LI et P. LIN (août 2005a). « [Single-crystalline MgZnO nanowires on glass substrates obtained by a hydrothermal method : growth, structure and electrical characteristics](#) ». *Nanotechnology* 16.8, p. 1105–1111 (cf. p. 29, 70).
- LEE, D. J., J. Y. PARK, Y. S. YUN, Y. S. HONG, J. H. MOON, B. LEE et S. S. KIM (avr. 2005b). « [Comparative studies on the growth behavior of ZnO nanorods by metalorganic chemical vapor deposition depending on the type of substrates](#) ». *Journal of Crystal Growth* 276.3-4, p. 458–464 (cf. p. 29).
- LEE, E., Y. KIM, Y. JIN et K. CHANG (2001a). « First-principles study of p-type doping and codoping in ZnO ». *Journal of the Korean Physical Society* 39, S23 (cf. p. 34).
- LEE, E., Y. KIM, Y. JIN et K. J. CHANG (2001b). « [Compensation mechanism for N acceptors in ZnO](#) ». *Physical Review B* 64.8, p. 085120 (cf. p. 148).
- LEE, S. H., T. MINEGISHI, J. S. PARK, S. H. PARK, J. HA, H. LEE, H. LEE, S. AHN, J. KIM, H. JEON et T. YAO (août 2008). « [Ordered arrays of ZnO nanorods grown on periodically polarity-inverted surfaces](#) ». *Nano Letters* 8.8, p. 2419–2422 (cf. p. 88).
- LEE, S. W., H. D. CHO, G. PANIN et T. WON KANG (2011). « [Vertical ZnO nanorod/Si contact light-emitting diode](#) ». *Applied Physics Letters* 98.9, p. 093110 (cf. p. 36).
- LEE, W., J. KANG et K. J. CHANG (jan. 2006). « [Defect properties and p -type doping efficiency in phosphorus-doped ZnO](#) ». *Physical Review B* 73.2, p. 024117 (cf. p. 34).
- LEO, G et M. RUALT (mar. 1993). « [In situ transmission electron microscopy study of dislocation loops induced by P implantation in CdTe single crystals](#) ». *Journal of Applied Physics* 73.5, p. 2234–2238 (cf. p. 149).
- LEO, G., A. DRIGO et A. TRAVERSE (jan. 1993). « [Specific behaviour of CdTe ion implantation damage](#) ». *Materials Science and Engineering B* 16.1-3, p. 123–127 (cf. p. 162).
- LEROUX, M., N. GRANDJEAN, M. LAUGT, J. MASSIES, B. GIL, P. LEFEBVRE et P. BIGENWALD (nov. 1998). « [Quantum confined Stark effect due to built-in internal](#)

- polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells ». *Physical Review B* 58.20, R13371 (cf. p. 40).
- LI, J., S. WEI, S. LI et J. XIA (2006). « Design of shallow acceptors in ZnO : First-principles band-structure calculations ». *Physical Review B* 74.8, p. 081201 (cf. p. 34, 36).
- LI, Q, Y. CHEN, X. ZHANG, Y SU et C JIA (déc. 2009a). « Annealing effect on the morphologies and photoluminescence properties of ZnO nanocombs ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70.12, p. 1482–1486 (cf. p. 70).
- LI, S. F., S. FUENDLING, X. WANG, S. MERZSCH, M. A. M. AL-SULEIMAN, J. D. WEI, H. WEHMANN, A. WAAG, W. BERGBAUER et M. STRASSBURG (mai 2011). « Polarity and Its Influence on Growth Mechanism during MOVPE Growth of GaN Sub-micrometer Rods ». *Crystal Growth & Design* 11.5, p. 1573–1577 (cf. p. 95).
- LI, W., E. SHI, W. ZHONG et Z. YIN (mai 1999). « Growth mechanism and growth habit of oxide crystals ». *Journal of Crystal Growth* 203.1-2, p. 186–196 (cf. p. 70).
- LI, Y., F. DELLA VALLE, M. SIMONNET, I. YAMADA et J. DELAUNAY (2009b). « Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires ». *Applied Physics Letters* 94.2, p. 023110 (cf. p. 177).
- LIANG, W. Y. et A. D. YOFFE (jan. 1968). « Transmission Spectra of ZnO Single Crystals ». *Physical Review Letters* 20.2, p. 59 (cf. p. 113).
- LIAO, X., X. ZHANG et S. LI (2008). « The effect of residual stresses in the ZnO buffer layer on the density of a ZnO nanowire array ». *Nanotechnology* 19.22, p. 225303 (cf. p. 70, 90).
- LIMPIJUMNONG, S, GORDON, MIAO, JANOTTI et V. de WALLE (août 2010). « Alternative sources of p-type conduction in acceptor-doped ZnO ». *Applied Physics Letters* 97.7, p. 072112 (cf. p. 34).
- LIMPIJUMNONG, S., S. B. ZHANG, S. WEI et C. H. PARK (avr. 2004). « Doping by Large-Size-Mismatched Impurities : The Microscopic Origin of Arsenic- or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide ». *Physical Review Letters* 92.15, p. 155504 (cf. p. 34).
- LIN, S., Z. YE, H. HE, B. ZHAO, L. ZHU et J. HUANG (2008). « Photoluminescence properties of ZnO nanoneedles grown by metal organic chemical vapor deposition ». *Journal of Applied Physics* 104.6, p. 064311 (cf. p. 113).
- LIN, S., J. SONG, Y. LU et Z. WANG (sept. 2009). « Identifying individual n- and p-type ZnO nanowires by the output voltage sign of piezoelectric nanogenerator ». *Nanotechnology* 20.36, p. 365703 (cf. p. 69).
- LIU, F., R. COLLAZO, S. MITA, Z. SITAR, G. DUSCHER et S. J. PENNYCOOK (nov. 2007). « The mechanism for polarity inversion of GaN via a thin AlN layer : Direct experimental evidence ». *Applied Physics Letters* 91.20, p. 203115–3 (cf. p. 95, 96).
- LIU, P. et Y. SIAO (mar. 2011). « Ab initio study on preferred growth of ZnO ». *Scripta Materialia* 64.6, p. 483–485 (cf. p. 76).

- LIU, W., B. YAO, Z. ZHANG, Y. LI, B. LI, C. X. SHAN, J. Y. ZHANG, D. Z. SHEN et X. FAN (mai 2011a). « [Doping efficiency, optical and electrical properties of nitrogen-doped ZnO films](#) ». *Journal of Applied Physics* 109.9, p. 093518 (cf. p. 148).
- LIU, Y., M. YING, X. DU, J. JIA, Q. XUE, X. HAN et Z. ZHANG (mai 2006). « [The 30 degrees rotation domains in wurtzite ZnO films](#) ». *Journal of Crystal Growth* 290.2, p. 631–636 (cf. p. 75).
- LIU, Z., T. WEI, E. GUO, X. YI, L. WANG, J. WANG, G. WANG, Y. SHI, I. FERGUSON et J. LI (2011b). « [Efficiency droop in InGaN/GaN multiple-quantum-well blue light-emitting diodes grown on free-standing GaN substrate](#) ». *Applied Physics Letters* 99.9, p. 091104 (cf. p. 23).
- LOOK, D. C., D. C. REYNOLDS, C. W. LITTON, R. L. JONES, D. B. EASON et G. CANTWELL (2002). « [Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 81.10, p. 1830–1832 (cf. p. 113, 148).
- LOOK, D. C., G. M. RENLUND, R. H. BURGNER et J. R. SIZELOVE (2004). « [As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process](#) ». *Applied Physics Letters* 85.22, p. 5269 (cf. p. 113).
- LOOK, D., J. HEMSKY et J. SIZELOVE (mar. 1999). « Residual native shallow donor in ZnO ». *Physical Review Letters* 82.12, p. 2552–2555 (cf. p. 32).
- LORENZ, K., E. ALVES, E. WENDLER, O. BILANI, W. WESCH et M. HAYES (nov. 2005). « [Damage formation and annealing at low temperatures in ion implanted ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 87.19, p. 191904–3 (cf. p. 150).
- LU, M., J. SONG, M. LU, M. CHEN, Y. GAO, L. CHEN et Z. L. WANG (mar. 2009). « [Piezoelectric Nanogenerator Using p-Type ZnO Nanowire Arrays](#) ». *Nano Letters* 9.3, p. 1223–1227 (cf. p. 36).
- LUPAN, O., T. PAUPORTE, B. VIANA, I. M. TIGINYANU, V. V. URSAKI et R. CORTES (juil. 2010a). « [Epitaxial Electrodeposition of ZnO Nanowire Arrays on p-GaN for Efficient UV-Light-Emitting Diode Fabrication](#) ». *ACS Applied Materials & Interfaces* 2.7, p. 2083–2090 (cf. p. 70, 182).
- LUPAN, O., T. PAUPORTE et B. VIANA (2010b). « [Low-Temperature Growth of ZnO Nanowire Arrays on p-Silicon \(111\) for Visible-Light-Emitting Diode Fabrication](#) ». *The Journal of Physical Chemistry C* 114.35, p. 14781–14785 (cf. p. 31, 36).
- LUPAN, O., T. PAUPORTE et B. VIANA (août 2010c). « [Low-Voltage UV-Electroluminescence from ZnO-Nanowire Array/p-GaN Light-Emitting Diodes](#) ». *Advanced Materials* 22.30, p. 3298–3302 (cf. p. 31, 36).
- LYONS, J. L., A. JANOTTI et C. G. Van de WALLE (déc. 2009). « [Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 95.25, p. 252105–3 (cf. p. 34, 147).

- MAEDA, K., M. SATO, I. NIKURA et T. FUKUDA (avr. 2005). « [Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method](#) ». *Semiconductor Science and Technology* 20.4, S49–S54 (cf. p. 24).
- MAKINO, T., K. TAMURA, C. H. CHIA, Y. SEGAWA, M. KAWASAKI, A. OHTOMO et H. KOINUMA (2003). « [Temperature quenching of exciton luminescence intensity in ZnO/\(Mg,Zn\)O multiple quantum wells](#) ». *Journal of Applied Physics* 93.10, p. 5929 (cf. p. 38, 125).
- MAKOVEC, D et M TRONTELJ (mai 1994). « [Extended defects in ZnO ceramics containing Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> additive](#) ». *Journal of the American Ceramic Society* 77.5, p. 1202–1208 (cf. p. 93).
- MAROTEL, P. (2011). « La spectroscopie optique du ZnO ». Thèse de doct. Université de Grenoble (cf. p. 111, 151, 165, 166).
- MATHIEU, H. et H. FANET (2009). *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques : cours et exercices corrigés*. Dunod (cf. p. 20).
- MATSUI, H., H. SAEKI, T. KAWAI, A. SASAKI, M. YOSHIMOTO, M. TSUBAKI et H. TABATA (2004). « [Characteristics of polarity-controlled ZnO films fabricated using the homoepitaxy technique](#) ». *Journal of Vacuum Science and Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 22.5, p. 2454–2461 (cf. p. 89).
- MATTHEWS, J. W. (jan. 1975). « [Defects associated with the accommodation of misfit between crystals](#) ». *Journal of Vacuum Science and Technology* 12.1, p. 126 (cf. p. 127).
- MATTHEWS, J. W. et A. E. BLAKESLEE (juil. 1975). « [Defects in epitaxial multilayers : II. Dislocation pile-ups, threading dislocations, slip lines and cracks](#) ». *Journal of Crystal Growth* 29.3, p. 273–280 (cf. p. 127).
- MATTHEWS, J. et A. BLAKESLEE (déc. 1974). « [Defects in epitaxial multilayers : I. Misfit dislocations](#) ». *Journal of Crystal Growth* 27, p. 118–125 (cf. p. 127, 135).
- (fév. 1976). « [Defects in epitaxial multilayers : III. Preparation of almost perfect multilayers](#) ». *Journal of Crystal Growth* 32.2, p. 265–273 (cf. p. 127).
- MEDARD, F. (2010). « Conception et spectroscopie de microcavités à base de ZnO en régime de couplage fort pour l’obtention d’un laser à polaritons ». Thèse de doct. (cf. p. 25).
- MEI, Z. X., Y. WANG, X. L. DU, M. J. YING, Z. Q. ZENG, H. ZHENG, J. F. JIA, Q. K. XUE et Z. ZHANG (déc. 2004). « [Controlled growth of O-polar ZnO epitaxial film by oxygen radical preconditioning of sapphire substrate](#) ». *Journal of Applied Physics* 96.12, p. 7108–7111 (cf. p. 90).
- MEI, Z. X., X. L. DU, Y. WANG, M. J. YING, Z. Q. ZENG, H. ZHENG, J. F. JIA, Q. K. XUE et Z. ZHANG (mar. 2005). « [Controlled growth of Zn-polar ZnO epitaxial film by nitridation of sapphire substrate](#) ». *Applied Physics Letters* 86.11, p. 112111–3 (cf. p. 90).

- MENG, F. Y et S. MAHAJAN (2011). « Dislocation reactions in hetero-epitaxial (0001) GaN layers ». *physica status solidi (a)* (cf. p. 102, 108).
- MEYER, B. et D. MARX (jan. 2003). « Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces ». *Physical Review B* 67.3, p. 035403 (cf. p. 67, 76).
- MEYER, B. K., J SANN, D. M. HOFMANN, C NEUMANN et A ZEUNER (avr. 2005). « Shallow donors and acceptors in ZnO ». *Semiconductor Science and Technology* 20.4, S62–S66 (cf. p. 148).
- MEYER, B., H. ALVES, D. HOFMANN, W. KRIEGSEIS, D. FORSTER, F. BERTRAM, J. CHRISTEN, A. HOFFMANN, M. STRASSBURG, M. DWORZAK, U. HABOECK et A. RODINA (fév. 2004). « Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO ». *physica status solidi (b)* 241.2, p. 231–260 (cf. p. 113).
- MEYER, B., J. STEHR, A. HOFSTAETTER, N. VOLBERS, A. ZEUNER et J. SANN (avr. 2007). « On the role of group I elements in ZnO ». *Applied Physics A* 88.1, p. 119–123 (cf. p. 166).
- MIAO, L., Y. IEDA, S. TANEMURA, Y. CAO, M. TANEMURA, Y. HAYASHI, S. TOH et K. KANEKO (sept. 2007). « Synthesis, microstructure and photoluminescence of well-aligned ZnO nanorods on Si substrate ». *Science and Technology of Advanced Materials* 8.6, p. 443–447 (cf. p. 29, 69).
- MINAMI, T. (avr. 2005). « Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes ». *Semiconductor Science and Technology* 20.4, S35–S44 (cf. p. 33).
- MOLINA, S. I., A. M. SANCHEZ, F. J. PACHECO, R. GARCIA, M. A. SANCHEZ-GARCIA, F. J. SANCHEZ et E. CALLEJA (1999). « The effect of Si doping on the defect structure of GaN/AlN/Si(111) ». *Applied Physics Letters* 74.22, p. 3362 (cf. p. 161).
- MOLLARD, L., G. DESTEFANIS, G. BOURGEOIS, A. FERRON, N. BAIER, O. GRAVRAND, J. P. BARNES, A. M. PAPON, F. MILESI, A. KERLAIN et L. RUBALDO (juin 2011). « Status of p-on-n Arsenic-Implanted HgCdTe Technologies ». *Journal of Electronic Materials* 40.8, p. 1830–1839 (cf. p. 146, 149).
- MORHAIN, C., T. BRETAGNON, P. LEFEBVRE, X. TANG, P. VALVIN, T. GUILLET, B. GIL, T. TALIERCIO, M. TEISSEIRE-DONINELLI, B. VINTER et C. DEPARIS (déc. 2005). « Internal electric field in wurtzite ZnO/Zn<sub>0.78</sub>Mg<sub>0.22</sub>O quantum wells ». *Physical Review B* 72.24, p. 241305 (cf. p. 40).
- MORIN, S. A. et S. JIN (2010). « Screw Dislocation-Driven Epitaxial Solution Growth of ZnO Nanowires Seeded by Dislocations in GaN Substrates ». *Nano Letters* 10.9, p. 3459–3463 (cf. p. 70, 102, 103).
- MORIN, S. A., M. J. BIERMAN, J. TONG et S. JIN (avr. 2010). « Mechanism and Kinetics of Spontaneous Nanotube Growth Driven by Screw Dislocations ». *Science* 328.5977, p. 476–480 (cf. p. 70).
- MORKOC, H. et U. OZGUR (mar. 2009). *Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH (cf. p. 24–26, 32, 147).



- MORNIROLI, J. (avr. 1998). *Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle. Applications aux défauts cristallins*. Société française de microscopie (cf. p. 54, 55).
- MOTOHISA, J., J. NOBORISAKA, J. TAKEDA, M. INARI et T. FUKUI (déc. 2004). « Catalyst-free selective-area MOVPE of semiconductor nanowires on (111)B oriented substrates ». *Journal of Crystal Growth* 272.1-4, p. 180–185 (cf. p. 86).
- MYERS, M. A., M. T. MYERS, C. TSAI, J. H. LEE, T. LU, L. SHAO et H. WANG (2011). « Electrical and microstructural properties of N<sup>+</sup> ion-implanted ZnO and ZnO:Ag thin films ». *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 29.3, 03A108 (cf. p. 150).
- NA, S. et C. PARK (jan. 2010). « First-Principles Study of the Surface Energy and Atom Cohesion of Wurtzite ZnO and ZnS - Implications for Nanostructure Formation ». *Journal of the Korean Physical Society* 56.12, p. 498 (cf. p. 38, 67, 73, 76, 90).
- NAKAHARA, K., S. AKASAKA, H. YUJI, K. TAMURA, T. FUJII, Y. NISHIMOTO, D. TAKAMIZU, A. SASAKI, T. TANABE, H. TAKASU, H. AMAIKE, T. ONUMA, S. F. CHICHIBU, A. TSUKAZAKI, A. OHTOMO et M. KAWASAKI (2010). « Nitrogen doped MgZnO/ZnO single heterostructure ultraviolet light-emitting diodes on ZnO substrates ». *Applied Physics Letters* 97.1, p. 013501 (cf. p. 35, 36, 147, 178, 182).
- NAM, O., M. D. BREMSER, T. S. ZHELEVA et R. F. DAVIS (1997). « Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor phase epitaxy ». *Applied Physics Letters* 71.18, p. 2638 (cf. p. 102, 108).
- NARAYAN, J. et B. C. LARSON (2003). « Domain epitaxy : A unified paradigm for thin film growth ». *Journal of Applied Physics* 93.1, p. 278 (cf. p. 73, 91, 126, 127).
- NARAYAN, J., K. DOVIDENKO, A. K. SHARMA et S. OKTYABRSKY (1998). « Defects and interfaces in epitaxial ZnO/alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN/ZnO/alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures ». *Journal of Applied Physics* 84.5, p. 2597–2601 (cf. p. 75, 90).
- NICHOLLS, D. P., R. VINCENT, D. CHERNS, Y. SUN et M. N. R. ASHFOLD (2007). « Polarity determination of zinc oxide nanorods by defocused convergent-beam electron diffraction ». *Philosophical Magazine Letters* 87.6, p. 417 (cf. p. 67).
- NICKEL, N. H. et M. A. GLUBA (déc. 2010). « Properties of Nitrogen Molecules in ZnO ». *Journal of Electronic Materials* 40.4, p. 440–445 (cf. p. 148).
- NOBORISAKA, J., J. MOTOHISA et T. FUKUI (2005). « Catalyst-free growth of GaAs nanowires by selective-area metalorganic vapor-phase epitaxy ». *Applied Physics Letters* 86.21, p. 213102 (cf. p. 86).
- OGATA, K.-i., D. KAWAGUCHI, T. KERA, S. FUJITA et S. FUJITA (fév. 1996). « Effects of annealing atmosphere and temperature on acceptor activation in ZnSe:N grown by photoassisted MOVPE ». *Journal of Crystal Growth* 159.1-4, p. 312–316 (cf. p. 148).
- OHGAKI, T., N. OHASHI, S. SUGIMURA, H. RYOKEN, I. SAKAGUCHI, Y. ADACHI et H. HANEDA (2008). « Positive Hall Coefficients Obtained from Contact



- Misplacement on Evident N-Type ZnO Films and Crystals ». *Journal of Materials Research* 23.09, p. 2293–2295 (cf. p. 35).
- OHKAWA, K., T. KARASAWA et T. MITSUYU (mai 1991). « Doping of nitrogen acceptors into ZnSe using a radical beam during MBE growth ». *Journal of Crystal Growth* 111.1-4, p. 797–801 (cf. p. 147).
- OHTOMO, A., M. KAWASAKI, T. KOIDA, K. MASUBUCHI, H. KOINUMA, Y. SAKURAI, Y. YOSHIDA, T. YASUDA et Y. SEGAWA (1998). « MgZnO as a II–VI widegap semiconductor alloy ». *Applied Physics Letters* 72.19, p. 2466 (cf. p. 26, 27).
- OHTOMO, A., R. SHIROKI, I. OHKUBO, H. KOINUMA et M. KAWASAKI (déc. 1999). « Thermal stability of supersaturated Mg[x]Zn[1 - x]O alloy films and Mg[x]Zn[1 - x]O/ZnO heterointerfaces ». *Applied Physics Letters* 75.26, p. 4088–4090 (cf. p. 119).
- OKUNO, H., M. TAKEGUCHI, K. MITSUISHI, X. J. GUO et K. FURUYA (jan. 2008). « Sample Preparation of GaN-Based Materials on a Sapphire Substrate for STEM Analysis ». *Journal of Electron Microscopy* 57.1, p. 1–5 (cf. p. 45).
- OTA, Y. et T. INUSHIMA (mar. 2011). « Polarity control of AlN by poling in the crystal growth ». *physica status solidi (c)* 8.5, p. 1429 (cf. p. 68).
- OZGUR, U., Y. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DOGAN, V. AVRUTIN, S. CHO et H. MORKOC (2005). « A comprehensive review of ZnO materials and devices ». *Journal of Applied Physics* 98.4, p. 041301–103 (cf. p. 24, 57, 59, 91).
- OZGUR, U., D. HOFSTETTER et H. MORKOC (2010). « ZnO Devices and Applications : A Review of Current Status and Future Prospects ». *Proceedings of the IEEE* 98.7, p. 1255–1268 (cf. p. 24).
- PAN, C., J. CHEN, G. CHI, B. CHOU, B. PONG, F. REN, C. CHANG et S. PEARTON (mar. 2009). « Optical investigation of nitrogen ion implanted bulk ZnO ». *Vacuum* 83.7, p. 1073–1075 (cf. p. 148, 165).
- PARK, C. H., S. B. ZHANG et S. WEI (2002a). « Origin of p-type doping difficulty in ZnO : The impurity perspective ». *Physical Review B* 66.7, p. 073202 (cf. p. 34, 147).
- PARK, D. J., D. C. KIM, J. Y. LEE et H. K. CHO (2006a). « Synthesis and microstructural characterization of growth direction controlled ZnO nanorods using a buffer layer ». *Nanotechnology* 17.20, p. 5238–5243 (cf. p. 70).
- PARK, D. J., J. Y. LEE, D. C. KIM, S. K. MOHANTA et H. K. CHO (oct. 2007a). « Defects in interfacial layers and their role in the growth of ZnO nanorods by metallorganic chemical vapor deposition ». *Applied Physics Letters* 91.14, p. 143115–3 (cf. p. 68, 90).
- PARK, D. J., D. C. KIM, J. Y. LEE et H. K. CHO (2007b). « Epitaxial growth of ZnO layers using nanorods with high crystalline quality ». *Nanotechnology* 18.39, p. 395605 (cf. p. 70, 111).

- PARK, J., K. H. KIM, S. H. PARK, E. YOON et T. YAO (sept. 2010). « [Catalyst-Free Growth of Vertically Aligned ZnO Nanostructures Arrays on Periodically Polarity-Inverted Substrate](#) ». *Applied Physics Express* 3.10, p. 105001 (cf. p. 88).
- PARK, J., J. MOK LEE, J. HO JE et S. S. KIM (août 2005). « [Early stage growth behavior of ZnO nanoneedle arrays on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \(0001\) by metalorganic chemical vapor deposition](#) ». *Journal of Crystal Growth* 281.2-4, p. 446–451 (cf. p. 68).
- PARK, S., S. SEO, S. KIM et S. HAN (juin 2006b). « [Surface roughness and strain effects on ZnO nanorod growth](#) ». *Applied Physics Letters* 88.25, p. 251903–3 (cf. p. 70, 91).
- PARK, S., W. HE, J. QIU, J. W. KIM, I. J. LEE, B. KIM, H. KIM et Y. HWANG (mai 2011). « [The structural and optical properties of Volmer-Weber-type ZnO nanorods](#) ». *physica status solidi (a)* 208.5, p. 1021–1026 (cf. p. 69, 70).
- PARK, S., S. KIM et S. HAN (fév. 2007c). « [Growth of homoepitaxial ZnO film on ZnO nanorods and light emitting diode applications](#) ». *Nanotechnology* 18.5, p. 055608 (cf. p. 70).
- PARK, S., Y. LEE, C. KWAK, S. SEO, S. KIM, Y. CHOI et S. HAN (mar. 2008a). « [Structural and optical properties of nitrogen-ion-implanted ZnO nanorods](#) ». *Journal of the Korean Physical Society* 52.3, p. 954–959 (cf. p. 170).
- PARK, S., J. LEE, S. KIM, S. KIM, H. LEE, S. KIM et S. FUJITA (juil. 2008b). « [Catalyst-free synthesis of ZnO nanorods on metal substrates by using thermal chemical vapor deposition](#) ». *Journal of the Korean Physical Society* 53.1, p. 183–187 (cf. p. 29).
- PARK, W. I., D. H. KIM, S. JUNG et G. YI (juin 2002b). « [Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods](#) ». *Applied Physics Letters* 80.22, p. 4232–4234 (cf. p. 29, 68, 69).
- PECZ, B., A. EL-SHAER, A. BAKIN, A. MOFOR, A. WAAG et J. STOEMENOS (nov. 2006). « [Structural characterization of ZnO films grown by molecular beam epitaxy on sapphire with MgO buffer](#) ». *Journal of Applied Physics* 100.10, p. 103506 (cf. p. 75).
- PERILLAT-MERCEROZ, G., P. H. JOUNEAU, G. FEUILLET, R. THIERRY, M. ROSINA et P. FERRET (fév. 2010). « [MOCVD growth mechanisms of ZnO nanorods](#) ». *Journal of Physics : Conference Series* 209, p. 012034 (cf. p. 66).
- PERILLAT-MERCEROZ, G., P. GERGAUD, P. MAROTEL, S. BROCHEN, P. JOUNEAU et G. FEUILLET (2011). « [Formation and annealing of dislocation loops induced by nitrogen implantation of ZnO](#) ». *Journal of Applied Physics* 109.2, p. 023513 (cf. p. 150, 157, 159).
- PIERCE, J., H. WEN, K. LIU, M. KUMRR, J. TRESBACK, Y. ALI, A. KRAHNERT et B. ADEKORE (juin 2011). « [Growth and structural characterization of intrinsic, acceptor, and donor doped \(Mg,Zn\)O epilayers via metalorganic vapor phase epitaxy on \(10-10\) ZnO substrates](#) ». *Journal of Crystal Growth* 325.1, p. 20–26 (cf. p. 141).

- POTIN, V., P. VERMAUT, P. RUTERANA et G. NOUET (avr. 1998). « [Extended defects in wurtzite nitride semiconductors](#) ». *Journal of Electronic Materials* 27.4, p. 266–275 (cf. p. 21).
- RAMACHANDRAN, V., R. M. FEENSTRA, W. L. SARNEY, L. SALAMANCA-RIBA, J. E. NORTHRUP, L. T. ROMANO et D. W. GREVE (1999). « [Inversion of wurtzite GaN\(0001\) by exposure to magnesium](#) ». *Applied Physics Letters* 75.6, p. 808 (cf. p. 92).
- RAMAN, R., M. E. LAW, V. KRISHNAMOORTHY, K. S. JONES et S. B. HERNER (1999). « [Effect of surface proximity on end-of-range loop dissolution in silicon](#) ». *Applied Physics Letters* 74.11, p. 1591 (cf. p. 162).
- RAYCHAUDHURI, S. et E. T. YU (2006). « [Critical dimensions in coherently strained coaxial nanowire heterostructures](#) ». *Journal of Applied Physics* 99.11, p. 114308 (cf. p. 126, 130–132, 180).
- REINEKE, S., F. LINDNER, G. SCHWARTZ, N. SEIDLER, K. WALZER, B. LUSSEM et K. LEO (mai 2009). « [White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency](#) ». *Nature* 459.7244, p. 234–238 (cf. p. 18).
- RESHCHIKOV, M., H. MORKOC, B. NEMETH, J. NAUSE, J. XIE, B. HERTOGE et A. OSINSKY (déc. 2007). « [Luminescence properties of defects in ZnO](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 401-402, p. 358–361 (cf. p. 111).
- RESHCHIKOV, M. A., A. BEHRENDT, A. BAKIN et A. WAAG (2009). « [Photoluminescence from ZnO nanowires](#) ». *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 27.3, p. 1688 (cf. p. 69).
- REUSS, F., C. KIRCHNER, T. GRUBER, R. KLING, S. MASCHKE, W. LIMMER, A. WAAG et P. ZIEMANN (2004). « [Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO](#) ». *Journal of Applied Physics* 95.7, p. 3385 (cf. p. 148).
- RIBEAUD, A. (2011). « Croissance de couches minces de ZnO par épitaxie en phase vapeur ». Thèse de doct. Université de Grenoble (cf. p. 93, 107, 120).
- RICHTERS, J., T. VOSS, L. WISCHMEIER, I. RUCKMANN et J. GUTOWSKI (2008). « [Influence of polymer coating on the low-temperature photoluminescence properties of ZnO nanowires](#) ». *Applied Physics Letters* 92.1, p. 011103 (cf. p. 113).
- RISCHAU, C. W., C. S. SCHNOHR, E. WENDLER et W. WESCH (2011). « [Ion-beam-induced damage formation in CdTe](#) ». *Journal of Applied Physics* 109.11, p. 113531 (cf. p. 149).
- ROBIN, I. C., B. GAURON, P. FERRET, C. TAVARES, G. FEUILLET, L. S. DANG, B. GAYRAL et J. M. GERARD (oct. 2007). « [Evidence for low density of nonradiative defects in ZnO nanowires grown by metal organic vapor-phase epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 91.14, p. 143120–3 (cf. p. 111).
- ROMANO, L. T., J. E. NORTHRUP, A. J. PTAK et T. H. MYERS (2000). « [Faceted inversion domain boundary in GaN films doped with Mg](#) ». *Applied Physics Letters* 77.16, p. 2479 (cf. p. 92).

- ROMANO, L. et T. MYERS (déc. 1997). « [The influence of inversion domains on surface morphology in GaN grown by molecular beam epitaxy](#) ». *Applied Physics Letters* 71.24, p. 3486–3488 (cf. p. 95).
- RONNING, C, P. GAO, Y DING, Z. WANG et D SCHWEN (fév. 2004).  
« [Manganese-doped ZnO nanobelts for spintronics](#) ». *Applied Physics Letters* 84.5, p. 783–785 (cf. p. 170).
- ROSINA, M., P. FERRET, P. JOUNEAU, I. ROBIN, F. LEVY, G. FEUILLET et M. LAFOSSAS (fév. 2009). « [Morphology and growth mechanism of aligned ZnO nanorods grown by catalyst-free MOCVD](#) ». *Microelectronics Journal* 40.2, p. 242–245 (cf. p. 66, 72).
- ROUVIERE, J., M ARLERY, R NEIBUHR, K. BACHEM et O BRIOT (1996). « Correlation between surface morphologies and crystallographic structures of GaN layers grown by MOCVD on sapphire ». *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* 1.1-46, art. no.–33 (cf. p. 95).
- RUTERANA, P., B. BARBARAY, A. BERE, P. VERMAUT, A. HAIRIE, E. PAUMIER, G. NOUET, A. SALVADOR, A. BOTCHKAREV et H. MORKOC (juin 1999).  
« [Formation mechanism and relative stability of the 11-20 stacking fault atomic configurations in wurtzite \(Al,Ga,In\) nitrides](#) ». *Physical Review B* 59.24, p. 15917 (cf. p. 61).
- RUTERANA, P., V. POTIN, B. BARBARAY et G. NOUET (2000). « [Growth defects in GaN layers on top of \(0001\) sapphire : A geometrical investigation of the misfit effect](#) ». *Philosophical Magazine A* 80.4, p. 937 (cf. p. 90).
- RUTERANA, P., M. ABOUZOID, A. BERE et J. CHEN (fév. 2008). « [Formation of a low energy grain boundary in ZnO : The structural unit concept in hexagonal symmetry materials](#) ». *Journal of Applied Physics* 103.3, p. 033501–7 (cf. p. 75).
- SADOFEV, S., P. SCHAFER, Y. FAN, S. BLUMSTENGEL, F. HENNEBERGER, D. SCHULZ et D. KLIMM (2007). « [Radical-source molecular beam epitaxy of ZnMgO and ZnCdO alloys on ZnO substrates](#) ». *Applied Physics Letters* 91.20, p. 201923 (cf. p. 24).
- SAKAI, A., H. SUNAKAWA et A. USUI (1997). « [Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density](#) ». *Applied Physics Letters* 71.16, p. 2259 (cf. p. 102, 108).
- SANO, M. et M. AOKI (oct. 1976). « [Epitaxial Growth of Undoped and Mg-Doped GaN](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 15.No. 10, p. 1943–1950 (cf. p. 75).
- SANTAILLER, J., C. AUDOIN, G. CHICHIGNOUD, R. OBRECHT, B. KAOUACHE, P. MAROTEL, D. PELENC, S. BROCHEN, J. MERLIN, I. BISOTTO, C. GRANIER, G. FEUILLET et F. LEVY (nov. 2010). « [Chemically assisted vapour transport for bulk ZnO crystal growth](#) ». *Journal of Crystal Growth* 312.23, p. 3417–3424 (cf. p. 25, 111, 169).

- SAW, K. et J. du PLESSIS (juin 2005). « [Diamond growth on faceted sapphire and the charged cluster model](#) ». *Journal of Crystal Growth* 279.3-4, p. 349–356 (cf. p. 73).
- SCHIRRA, M., R. SCHNEIDER, A. REISER, G. PRINZ, M. FENEBERG, J. BISKUPEK, U. KAISER, C. KRILL, R. SAUER et K. THONKE (déc. 2007). « [Acceptor-related luminescence at 3.314 eV in zinc oxide confined to crystallographic line defects](#) ». *Physica B : Condensed Matter* 401-402, p. 362–365 (cf. p. 113).
- SCHIRRA, M, R SCHNEIDER, A REISER, G. PRINZ, M FENEBERG, J BISKUPEK, U KAISER, C. KRILL, K THONKE et R SAUER (mar. 2008). « [Stacking fault related 3.31-eV luminescence at 130-meV acceptors in zinc oxide](#) ». *Physical Review B* 77.12, p. 125215 (cf. p. 35, 113, 148).
- SCHLENKER, E, A BAKIN, H SCHMID, W MADER, S SIEVERS, M ALBRECHT, C RONNING, S MULLER, M AL-SULEIMAN, B POSTELS, H. WEHMANN, U SIEGNER et A WAAG (mar. 2007). « [Properties of V-implanted ZnO nanorods](#) ». *Nanotechnology* 18.12, p. 125609 (cf. p. 170, 177).
- SCHLENKER, E, A BAKIN, T WEIMANN, P HINZE, D. H. WEBER, A GOLZHAUSER, H. WEHMANN et A WAAG (sept. 2008). « [On the difficulties in characterizing ZnO nanowires](#) ». *Nanotechnology* 19.36, p. 365707 (cf. p. 30, 177).
- SCHMIDT, M., M. ELLGUTH, F. SCHMIDT, T. LÜDER, H. v. WENCKSTERN, R. PICKENHAIN, M. GRUNDMANN, G. BRAUER et W. SKORUPA (mai 2010). « [Defects in a nitrogen-implanted ZnO thin film](#) ». *physica status solidi (b)* 247.5, p. 1220–1226 (cf. p. 147).
- SEGNIT, E. R et A. E HOLLAND (août 1965). « [The System MgO-ZnO-SiO<sub>2</sub>](#) ». *Journal of the American Ceramic Society* 48.8, p. 409–413 (cf. p. 27).
- SEMICONDUCTOR\_TODAY (2011a). *GaN LED market to grow 38% in 2011*.  
[http://www.semiconductor-today.com/news\\_items/2011/APRIL/IMS\\_040411.html](http://www.semiconductor-today.com/news_items/2011/APRIL/IMS_040411.html)  
 (cf. p. 17).
- (2011b). *LED fab equipment spending triples in 2010, driven by China*.  
[http://www.semiconductor-today.com/news\\_items/2011/APRIL/SEMI\\_120411.html](http://www.semiconductor-today.com/news_items/2011/APRIL/SEMI_120411.html)  
 (cf. p. 17, 18).
- SHAN, W., W. WALUKIEWICZ, J. W. AGER, K. M. YU, Y. ZHANG, S. S. MAO, R. KLING, C. KIRCHNER et A. WAAG (2005). « [Pressure-dependent photoluminescence study of ZnO nanowires](#) ». *Applied Physics Letters* 86.15, p. 153117 (cf. p. 69).
- SHANBHAG, S. et N. A. KOTOV (juin 2006). « [On the Origin of a Permanent Dipole Moment in Nanocrystals with a Cubic Crystal Lattice : Effects of Truncation, Stabilizers, and Medium for CdS Tetrahedral Homologues](#) ». *The Journal of Physical Chemistry B* 110.25, p. 12211–12217 (cf. p. 94).
- SOHN, J., W. HONG, M. LEE, T LEE, H SIRRINGHAUS, D. KANG et M. WELLAND (déc. 2009). « [The influence of surface chemical dynamics on electrical and optical](#)

- properties of ZnO nanowire field effect transistors ». *Nanotechnology* 20.50, p. 505202 (cf. p. 177).
- SONG, J, X WANG, X WANG, E RIEDO et Z. L. WANG (mai 2005). « Systematic Study on Experimental Conditions for Large-Scale Growth of Aligned ZnO Nanowires on Nitrides ». *The Journal of Physical Chemistry B* 109.20, p. 9869–9872 (cf. p. 70).
- SONG, T., J. W. CHOUNG, J. PARK, W. I. PARK, J. A. ROGERS et U. PAIK (2008). « Surface Polarity and Shape-Controlled Synthesis of ZnO Nanostructures on GaN Thin Films Based on Catalyst-Free Metalorganic Vapor Phase Epitaxy ». *Advanced Materials* 20.23, p. 4464–4469 (cf. p. 70, 79).
- SRINIVASAN, S., L. GENG, R. LIU, F. A. PONCE, Y. NARUKAWA et S. TANAKA (2003). « Slip systems and misfit dislocations in InGaN epilayers ». *Applied Physics Letters* 83.25, p. 5187 (cf. p. 128).
- STADELMANN, P. (2004). *jems*, *Electron Microscopy Software, java version*.  
<http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html> (cf. p. 54, 79).
- STICHTENOTH, D, J DURR, C RONNING, L WISCHMEIER et T VOSS (avr. 2008). « Characterization of the donor-acceptor-pair transition in nitrogen-implanted zinc oxide ». *Journal of Applied Physics* 103.8, p. 083513 (cf. p. 148).
- SUMIYA, M., S. FUKU, A. TSUKAZAKI, K. TAMURA, A. OHTOMO, M. KAWASAKI et H. KOINUMA (2003). « Quantitative control and detection of heterovalent impurities in ZnO thin films grown by pulsed laser deposition ». *Journal of Applied Physics* 93.5, p. 2562 (cf. p. 34, 147, 151).
- SUN, J. W., Y. M. LU, Y. C. LIU, D. Z. SHEN, Z. Z. ZHANG, B. YAO, B. H. LI, J. Y. ZHANG, D. X. ZHAO et X. W. FAN (2007). « Nitrogen-related recombination mechanisms in p-type ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy ». *Journal of Applied Physics* 102.4, p. 043522 (cf. p. 148).
- SUN, X. W., B. LING, J. L. ZHAO, S. T. TAN, Y. YANG, Y. Q. SHEN, Z. L. DONG et X. C. LI (2009). « Ultraviolet emission from a ZnO rod homojunction light-emitting diode ». *Applied Physics Letters* 95.13, p. 133124–3 (cf. p. 31, 170).
- SUN, Y., D. CHERNS, R. P. DOHERTY, J. L. WARREN et P. J. HEARD (juil. 2008). « Reduction of threading dislocations in ZnO/(0001) sapphire film heterostructure by epitaxial lateral overgrowth of nanorods ». *Journal of Applied Physics* 104.2, p. 023533–7 (cf. p. 68, 70, 102, 109).
- SUVOROVA, N. A., I. O. USOV, L. STAN, R. F. DEPAULA, A. M. DATTELBAUM, Q. X. JIA et A. A. SUVOROVA (avr. 2008). « Structural and optical properties of ZnO thin films by rf magnetron sputtering with rapid thermal annealing ». *Applied Physics Letters* 92.14, p. 141911–3 (cf. p. 75).
- SVOB, L., C. THIANDOUME, A. LUSSON, M. BOUANANI, Y. MARFAING et O. GOROCHOV (2000). « p-type doping with N and Li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy ». *Applied Physics Letters* 76.13, p. 1695 (cf. p. 147).



- TACHIBANA, K., T. SOMEYA, S. ISHIDA et Y. ARAKAWA (2000). « Selective growth of InGaN quantum dot structures and their microphotoluminescence at room temperature ». *Applied Physics Letters* 76.22, p. 3212 (cf. p. 94).
- TAINOFF, D., B. MASENELLI, P. MELINON, A. BELSKY, G. LEDOUX, D. AMANS, C. DUJARDIN, N. FEDOROV et P. MARTIN (mar. 2010). « Competition between exciton-phonon interaction and defects states in the 3.31 eV band in ZnO ». *Physical Review B* 81.11, p. 115304 (cf. p. 113, 114).
- TAINOFF, D., M. AL-KHALFIOUI, C. DEPARIS, B. VINTER, M. TEISSEIRE, C. MORHAIN et J. CHAUVEAU (2011). « Residual and nitrogen doping of homoepitaxial nonpolar m-plane ZnO films grown by molecular beam epitaxy ». *Applied Physics Letters* 98.13, p. 131915 (cf. p. 33, 169).
- TAKEMATSU, S.-i., T. MIZUGUCHI, H. NAKASHIMA, K.-i. IKEDA et H. ABE (2004). « Evaluation of Surface Energy by Molecular Dynamics Simulation and Discussion about Cleavage Fracture in alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ». *Journal of the Ceramic Society of Japan* 112.1301, p. 46–49 (cf. p. 73).
- TAMURA, K., T. MAKINO, A. TSUKAZAKI, M. SUMIYA, S. FUKU, T. FURUMOCHI, M. LIPPMAA, C. H. CHIA, Y. SEGAWA, H. KOINUMA et M. KAWASAKI (juil. 2003). « Donor-acceptor pair luminescence in nitrogen-doped ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO<sub>4</sub> (0001) substrates ». *Solid State Communications* 127.4, p. 265–269 (cf. p. 148).
- TARUN, M. C., M. Z. IQBAL et M. D. MCCLUSKEY (2011). « Nitrogen is a deep acceptor in ZnO ». *AIP Advances* 1.2, p. 022105 (cf. p. 34, 147).
- TEMSAMPREP (2011). *Microscopie Electronique en Transmission (MET) : guide de préparation des échantillons*. <http://temsamprep.in2p3.fr/accueil.php?lang=fr> (cf. p. 44, 45).
- THIANDOUME, C., J. BARJON, O. KA, A. LUSSEN, P. GALTIER et V. SALLET (sept. 2009). « Morphology transition of one-dimensional ZnO grown by metal organic vapour phase epitaxy on (0 0 0 1)-ZnO substrate ». *Journal of Crystal Growth* 311.18, p. 4311–4316 (cf. p. 29).
- THIERRY, R. (2011). « Croissance de nanofils de ZnO par épitaxie en phase vapeur ». Thèse de doct. Université de Grenoble (cf. p. 66, 71, 84, 85, 120, 123–125, 183).
- TRACHENKO, K., J. M. PRUNEDA, E. ARTACHO et M. T. DOVE (mai 2005). « How the nature of the chemical bond governs resistance to amorphization by radiation damage ». *Physical Review B* 71.18, p. 184104 (cf. p. 154).
- TRAVLOS, A., N. BOUKOS, C. CHANDRINO, H. KWACK et L. S. DANG (nov. 2009). « Zinc and oxygen vacancies in ZnO nanorods ». *Journal of Applied Physics* 106.10, p. 104307–6 (cf. p. 113).
- TSAO, J. Y (juin 2004). « Solid-state lighting : lamps, chips, and materials for tomorrow ». *IEEE Circuits and Devices Magazine* 20.3, p. 28–37 (cf. p. 22).



- TSAO, J. Y., H. D. SAUNDERS, J. R. CREIGHTON, M. E. COLTRIN et J. A. SIMMONS (sept. 2010). « [Solid-state lighting : an energy-economics perspective](#) ». *Journal of Physics D : Applied Physics* 43.35, p. 354001 (cf. p. 17).
- TSUKAZAKI, A., A. OHTOMO, T. ONUMA, M. OHTANI, T. MAKINO, M. SUMIYA, K. OHTANI, S. F. CHICHIBU, S. FUKU, Y. SEGAWA, H. OHNO, H. KOINUMA et M. KAWASAKI (déc. 2004). « [Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO](#) ». *Nature Materials* 4.1, p. 42–46 (cf. p. 34, 147, 151).
- VENNEGUES, P., M. BENAÏSSA, B. BEAUMONT, E. FELTIN, P. DE MIERRY, S. DALMASSO, M. LEROUX et P. GIBART (2000a). « [Pyramidal defects in metalorganic vapor phase epitaxial Mg doped GaN](#) ». *Applied Physics Letters* 77.6, p. 880 (cf. p. 92).
- VENNEGUES, P., B. BEAUMONT, V. BOUSQUET, M. VAILLE et P. GIBART (2000b). « [Reduction mechanisms for defect densities in GaN using one- or two-step epitaxial lateral overgrowth methods](#) ». *Journal of Applied Physics* 87.9, p. 4175 (cf. p. 108).
- VENNEGUES, P., M. LEROUX, S. DALMASSO, M. BENAÏSSA, P. DE MIERRY, P. LORENZINI, B. DAMILANO, B. BEAUMONT, J. MASSIES et P. GIBART (déc. 2003). « [Atomic structure of pyramidal defects in Mg-doped GaN](#) ». *Physical Review B* 68.23, p. 235214 (cf. p. 92).
- VENNEGUES, P., J. M. CHAUVEAU, M. KORYTOV, C. DEPARIS, J. ZUNIGA-PEREZ et C. MORHAIN (avr. 2008). « [Interfacial structure and defect analysis of nonpolar ZnO films grown on R-plane sapphire by molecular beam epitaxy](#) ». *Journal of Applied Physics* 103.8, p. 083525–7 (cf. p. 44, 151).
- VERMAUT, P., G. NOUET et P. RUTERANA (1999). « [Observation of two atomic configurations for the 1-210 stacking fault in wurtzite \(Ga, Al\) nitrides](#) ». *Applied Physics Letters* 74.5, p. 694 (cf. p. 61).
- VIGUE, F., P. VENNEGUES, C. DEPARIS, S. VEZIAN, M. LAUGT et J. FAURIE (nov. 2001). « [Growth modes and microstructures of ZnO layers deposited by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on \(0001\) sapphire](#) ». *Journal of Applied Physics* 90.10, p. 5115–5119 (cf. p. 75).
- VOYLES, P. M., J. L. GRAZUL et D. A. MULLER (sept. 2003). « [Imaging individual atoms inside crystals with ADF-STEM](#) ». *Ultramicroscopy* 96.3-4, p. 251–273 (cf. p. 45, 151).
- WAAG, A. (2011). « GaN NanoLEDs and 3D LEDs ». Nice : ICNS-9 (cf. p. 98).
- WALLE, C. G. Van de et J. NEUGEBAUER (juin 2003). « Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions ». *Nature* 423.6940, p. 626–628 (cf. p. 33).
- WALSH, D. (oct. 1977). « [Luminescence and crystal damage in ion implanted CdS and ZnO](#) ». *Solid-State Electronics* 20.10, p. 813–815 (cf. p. 146).

- WALTEREIT, P., O. BRANDT, A. TRAMPERT, H. T. GRAHN, J. MENNIGER, M. RAMSTEINER, M. REICHE et K. H. PLOOG (2000). « Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes ». *Nature* 406.6798, p. 865–868 (cf. p. 40).
- WANDER, A. et N. M. HARRISON (nov. 2000). « An ab-initio study of ZnO(1120) ». *Surface Science* 468.1-3, p. L851–L855 (cf. p. 76).
- WANDER, A., F. SCHEDIN, P. STEADMAN, A. NORRIS, R. MCGRATH, T. S. TURNER, G. THORNTON et N. M. HARRISON (avr. 2001). « Stability of Polar Oxide Surfaces ». *Physical Review Letters* 86.17, p. 3811 (cf. p. 67, 73).
- WANG, H., B. S. KANG, J. CHEN, T. ANDERSON, S. JANG, F. REN, H. S. KIM, Y. J. LI, D. P. NORTON et S. J. PEARTON (2006). « Band-edge electroluminescence from N+ implanted bulk ZnO ». *Applied Physics Letters* 88.10, p. 102107 (cf. p. 146, 148).
- WANG, R. C., C. P. LIU, J. L. HUANG et S. CHEN (2005a). « ZnO hexagonal arrays of nanowires grown on nanorods ». *Applied Physics Letters* 86.25, p. 251104 (cf. p. 69).
- WANG, X., Y. TOMITA, O. ROH, M. OHSUGI, S. CHE, Y. ISHITANI et A. YOSHIKAWA (jan. 2005b). « Polarity control of ZnO films grown on nitrided c-sapphire by molecular-beam epitaxy ». *Applied Physics Letters* 86.1, p. 011921–3 (cf. p. 67).
- WANG, Y. G., J. ZOU, S. O. KUCHEYEV, J. S. WILLIAMS, C. JAGADISH et G. LI (mar. 2003a). « Nature of Planar Defects in Ion-Implanted GaN ». *Electrochemical and Solid-State Letters* 6.3, G34–G36 (cf. p. 63).
- WANG, Z. L., X. Y. KONG et J. M. ZUO (oct. 2003b). « Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces ». *Physical Review Letters* 91.18, p. 185502 (cf. p. 28, 38, 66).
- WANG, Z. L. (nov. 2008). « Towards Self-Powered Nanosystems : From Nanogenerators to Nanopiezotronics ». *Advanced Functional Materials* 18.22, p. 3553–3567 (cf. p. 31).
- WANG, Z., X. KONG, Y. DING, P. GAO, W. HUGHES, R. YANG et Y. ZHANG (2004). « Semiconducting and Piezoelectric Oxide Nanostructures Induced by Polar Surfaces ». *Advanced Functional Materials* 14.10, p. 943–956 (cf. p. 28).
- WENCKSTERN, H. von, R. PICKENHAIN, H. SCHMIDT, M. BRANDT, G. BIEHNE, M. LORENZ, M. GRUNDMANN et G. BRAUER (2006). « Deep acceptor states in ZnO single crystals ». *Applied Physics Letters* 89.9, p. 092122–3 (cf. p. 148).
- WHITEHEAD, KARIM, LORETTO et SMALLMAN (1978). « Electron radiation damage in HCP metals II. The nature of the defects clusters in Zn and Cd formed by irradiation in the HVEM ». *Acta metallurgica* 26, p. 983–993 (cf. p. 63).
- WILLANDER, M, O NUR, N BANO et K SULTANA (déc. 2009a). « Zinc oxide nanorod-based heterostructures on solid and soft substrates for white-light-emitting diode applications ». *New Journal of Physics* 11.12, p. 125020 (cf. p. 31, 36).
- WILLANDER, M, O NUR, Q. ZHAO, L. YANG, M LORENZ, B. CAO, J. PEREZ, C CZEKALLA, G ZIMMERMANN, M GRUNDMANN, A BAKIN, A BEHREND, S.

- M AL-SULEIMAN, A EL-SHAER, A. MOFOR, B POSTELS, A WAAG, N BOUKOS, A TRAVLOS, H. KWACK, J GUINARD et D. DANG (août 2009b). « [Zinc oxide nanorod based photonic devices : recent progress in growth, light emitting diodes and lasers](#) ». *Nanotechnology* 20.33, p. 332001 (cf. p. 28, 31, 36, 182).
- WILLIAMS, D. B. et C. B. CARTER (juin 2009). *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science. Basics*. Springer (cf. p. 50–52, 165).
- WISCHMEIER, L., T. VOSS, I. RUCKMANN, J. GUTOWSKI, A. C. MOFOR, A. BAKIN et A. WAAG (nov. 2006). « [Dynamics of surface-excitonic emission in ZnO nanowires](#) ». *Physical Review B* 74.19, p. 195333 (cf. p. 113).
- WISCHMEIER, L, T VOSS, I RUCKMANN et J GUTOWSKI (avr. 2008). « [Correlations between surface-excitonic emission bands in ZnO nanowires](#) ». *Nanotechnology* 19.13, p. 135705 (cf. p. 113).
- WONG-LEUNG, J., M. JANSON, A. KUZNETSOV, B. SVENSSON, M. LINNARSSON, A. HALLEN, C. JAGADISH et D. COCKAYNE (avr. 2008). « [Ion implantation in 4H-SiC](#) ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 266.8, p. 1367–1372 (cf. p. 63, 156).
- WOO, C. H. (1991). « [Rate theory analysis of radiation damage effects near surfaces in hexagonal metals](#) ». *Philosophical Magazine A* 63.5, p. 915 (cf. p. 162, 170).
- WU, J. et S. LIU (sept. 2002). « [Catalyst-Free Growth and Characterization of ZnO Nanorods](#) ». *Journal of Physical Chemistry B* 106.37, p. 9546–9551 (cf. p. 70).
- WU, Z. H., K. W. SUN, Q. Y. WEI, A. M. FISCHER, F. A. PONCE, Y. KAWAI, M. IWAYA, S. KAMIYAMA, H. AMANO et I. AKASAKI (2010). « [Misfit strain relaxation in m-plane epitaxy of InGaN on ZnO](#) ». *Applied Physics Letters* 96.7, p. 071909 (cf. p. 127).
- WU, Z., Y. ZHANG, J. ZHENG, X. LIN, X. CHEN, B. HUANG, H. WANG, K. HUANG, S. LI et J. KANG (2011). « [An all-inorganic type-II heterojunction array with nearly full solar spectral response based on ZnO/ZnSe core/shell nanowires](#) ». *Journal of Materials Chemistry* 21.16, p. 6020 (cf. p. 29, 31).
- XIANG, B., P. WANG, X. ZHANG, S. DAYEH, D. APLIN, C. SOCI, D. YU et D. WANG (fév. 2007). « [Rational Synthesis of p-Type Zinc Oxide Nanowire Arrays Using Simple Chemical Vapor Deposition](#) ». *Nano Letters* 7.2, p. 323–328 (cf. p. 69).
- XIONG, G., K. B. UCER, R. T. WILLIAMS, J. LEE, D. BHATTACHARYYA, J. METSON et P. EVANS (2005). « [Donor-acceptor pair luminescence of nitrogen-implanted ZnO single crystal](#) ». *Journal of Applied Physics* 97.4, p. 043528 (cf. p. 148, 154).
- XU, S., Y. QIN, C. XU, Y. WEI, R. YANG et Z. L. WANG (mai 2010). « [Self-powered nanowire devices](#) ». *Nature Nanotechnology* 5.5, p. 366–373 (cf. p. 31).
- YAMAMOTO, T. et H. KATAYAMA-YOSHIDA (fév. 1999). « [Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO](#) ». *Japanese Journal of Applied Physics* 38.Part 2, No. 2B, p. L166–L169 (cf. p. 34).

- YAMAUCHI, S., Y. GOTO et T. HARIU (jan. 2004). « [Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy](#) ». *Journal of Crystal Growth* 260.1-2, p. 1–6 (cf. p. 148).
- YANG, Y., B. K. TAY, X. W. SUN, J. Y. SZE, Z. J. HAN, J. X. WANG, X. H. ZHANG, Y. B. LI et S. ZHANG (2007). « [Quenching of surface-exciton emission from ZnO nanocombs by plasma immersion ion implantation](#) ». *Applied Physics Letters* 91.7, p. 071921–3 (cf. p. 113).
- YANG, Y., X. W. SUN, B. K. TAY, G. F. YOU, S. T. TAN et K. L. TEO (déc. 2008). « [A p-n homojunction ZnO nanorod light-emitting diode formed by As ion implantation](#) ». *Applied Physics Letters* 93.25, p. 253107–3 (cf. p. 31, 170).
- YAO, L. D., D. WEISSENBERGER, M. DURRSCHNABEL, D. GERTHSEN, I. TISCHER, M. WIEDENMANN, M. FENEBERG, A. REISER et K. THONKE (mai 2009). « [Structural and cathodoluminescence properties of ZnO nanorods after Ga-implantation and annealing](#) ». *Journal of Applied Physics* 105.10, p. 103521–5 (cf. p. 170, 177).
- YONENAGA, I., H. KOIZUMI, Y. OHNO et T. TAISHI (2008). « [High-temperature strength and dislocation mobility in the wide band-gap ZnO : Comparison with various semiconductors](#) ». *Journal of Applied Physics* 103.9, p. 093502 (cf. p. 37).
- YOO, J., G. YI et L. S. DANG (avr. 2008). « [Probing Exciton Diffusion in Semiconductors Using Semiconductor-Nanorod Quantum Structures](#) ». *Small* 4.4, p. 467–470 (cf. p. 113, 120).
- YOSHIDA, S., S. MISAWA et S. GONDA (1983). « [Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates](#) ». *Applied Physics Letters* 42.5, p. 427 (cf. p. 75).
- YOSHIE, T., H. IWANAGA, N. SHIBATA, K. SUZUKI et S. TAKEUCHI (1980). « [Studies of dislocation loops produced by irradiation of ZnO in a high-voltage electron microscope](#) ». *Philosophical Magazine A* 41.6, p. 935 (cf. p. 63, 150, 156, 157, 159, 162).
- YOSHIE, T., H. IWANAGA, T. YAMAGUCHI et N. SHIBATA (mar. 1981a). « [Effect of an electric field on the polarity of growth direction in CdSe and ZnO crystals](#) ». *Journal of Crystal Growth* 51.3, p. 624–626 (cf. p. 68, 90, 91).
- (juin 1981b). « [Effect of oxygen on the growth of ZnO crystals along the polar axis](#) ». *Journal of Crystal Growth* 53.3, p. 639–641 (cf. p. 68).
- YOSHIE, T., H. IWANAGA, N. SHIBATA, K. SUZUKI, M. ICHIHARA et S. TAKEUCHI (1983). « [Irradiation damage of II VI compounds in a high-voltage electron microscope](#) ». *Philosophical Magazine A* 47.3, p. 315 (cf. p. 157, 159, 162).
- YOUNG, E. C., A. E. ROMANOV, C. S. GALLINAT, A. HIRAI, G. E. BELTZ et J. S. SPECK (2010). « [Anisotropy of tensile stresses and cracking in nonbasal plane](#) ».

- Al[x]Ga[1-x]N/GaN heterostructures ». *Applied Physics Letters* 96.4, p. 041913 (cf. p. 127).
- YU, Y. et B. LIU (mai 2008). « Contrasting morphologies of O-rich ZnO epitaxy on Zn- and O-polar thin film surfaces : Phase-field model ». *Physical Review B* 77.19, p. 195327 (cf. p. 89).
- ZENG, H., J. CUI, B. CAO, U GIBSON, Y BANDO et D GOLBERG (sept. 2010). « Electrochemical Deposition of ZnO Nanowire Arrays : Organization, Doping, and Properties ». *Science of Advanced Materials* 2.3, p. 336–358 (cf. p. 28, 69).
- ZEUNER, A., H. ALVES, D. M HOFMANN, B. K MEYER, A. HOFFMANN, U. HABOECK, M. STRASSBURG et M. DWORZAK (déc. 2002). « Optical Properties of the Nitrogen Acceptor in Epitaxial ZnO ». *physica status solidi (b)* 234.3, R7–R9 (cf. p. 148).
- ZHANG, B. P., K. WAKATSUKI, N. T. BINH, N. USAMI et Y. SEGAWA (fév. 2004). « Effects of growth temperature on the characteristics of ZnO epitaxial films deposited by metalorganic chemical vapor deposition ». *Thin Solid Films* 449.1-2, p. 12–19 (cf. p. 75).
- ZHANG, Q., C. S. DANDENEAU, X. ZHOU et G. CAO (2009). « ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells ». *Advanced Materials* 21.41, p. 4087–4108 (cf. p. 31).
- ZHANG, S. B., S. WEI et A. ZUNGER (1998). « A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II–VI and I–III–VI[sub 2] compounds ». *Journal of Applied Physics* 83.6, p. 3192 (cf. p. 32, 33).
- ZHANG, Y., WANG et A. MASCARENHAS (mai 2007). « Quantum Coaxial Cables for Solar Energy Harvesting ». *Nano Letters* 7.5, p. 1264–1269 (cf. p. 31).
- ZHOU, S., K. POTZGER, J. von BORANY, R. GROTZSCHEL, W. SKORUPA, M. HELM et J. FASSBENDER (jan. 2008). « Crystallographically oriented Co and Ni nanocrystals inside ZnO formed by ion implantation and postannealing ». *Physical Review B* 77.3, p. 035209 (cf. p. 150).
- ZIEGLER, J. F., M. ZIEGLER et J. BIRSACK (juin 2010). « SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 268.11-12, p. 1818–1823 (cf. p. 151, 152, 171).



# Publications

- X.J. Chen, J.S. Hwang, **G. Perillat-Merceroz**, S. Landis, B. Martin, D. Le Si Dang, J. Eymery et C. Durand (2011). [Wafer-scale selective area growth of GaN hexagonal prismatic nanostructures on c-sapphire substrate](#). *Journal of Crystal Growth*, 322(1) p. 15
- **G. Perillat-Merceroz**, P. Gergaud, P. Marotel, S. Brochen, P.-H. Jouneau et G. Feuillet (2011). [Formation and annealing of dislocation loops induced by nitrogen implantation of ZnO](#). *Journal of Applied Physics*, 109(2) p. 023513
- X.J. Chen, **G. Perillat-Merceroz**, D. Sam-Giao, C. Durand et J. Eymery (2010). [Homoepitaxial growth of catalyst-free GaN wires on N-polar substrates](#). *Applied Physics Letters*, 97(15) p. 151909
- **G. Perillat-Merceroz**, P.-H. Jouneau, G. Feuillet, R. Thierry, M. Rosina et P. Ferret (2010). [MOCVD growth mechanisms of ZnO nanorods](#). *Journal of Physics : Conference Series*, 209 p. 012034
- E. Latu-Romain, P. Gilet, N. Chevalier, D. Mariolle, F. Bertin, G. Feuillet, **G. Perillat-Merceroz**, P. Ferret, F. Levy, P. Muret et A. Chelnokov (2010). [Surface-induced p-type conductivity in ZnO nanopillars investigated by scanning probe microscopy](#). *Journal of Applied Physics*, 107(12) p. 124307





## Résumé

Les nanofils de ZnO à puits quantiques et le dopage  $p$  par implantation ionique d'azote sont étudiés pour la fabrication de LED ultra-violettes. Des pyramides de polarité O et des nanofils de polarité Zn sur substrats de saphir et ZnO sont élaborés. La croissance organisée de nanofils sur ZnO de polarité Zn est démontrée. De même, des pyramides ou des nanofils de GaN sont obtenus sur GaN de polarité Ga ou N. Sur saphir, l'élimination des dislocations dans les pyramides sous-jacentes aux nanofils est analysée. Les nanofils sans défauts structuraux permettent l'élaboration de puits quantiques cœur-coquille ZnO/Zn<sub>(1-x)</sub>Mg<sub>x</sub>O. La relaxation plastique dans les nanofils est étudiée, puis la composition en Mg est optimisée pour l'éviter et atteindre un rendement quantique interne de 54%. Concernant l'implantation, les défauts sont identifiés avant et après recuit. Ils disparaissent en surface, d'où une guérison facilitée des nanofils. Un matériau guéri avec des accepteurs activés n'est pas obtenu.

## Abstract

Quantum well ZnO nanowires and  $p$ -type doping by nitrogen ion implantation are studied to make ultraviolet light-emitting diodes. O-polar pyramids and Zn-polar nanowires on sapphire and ZnO substrates are grown. Organized growth of nanowires on a masked Zn-polar ZnO is demonstrated. Similarly, GaN pyramids and nanowires are grown on Ga and N-polar GaN respectively. On sapphire, the dislocation elimination in the underlying pyramids is analyzed. Nanowires with no structural defects allow the growth of ZnO / Zn<sub>(1-x)</sub> Mg<sub>x</sub> O core-shell quantum wells. Plastic relaxation is studied, and the Mg composition is optimized to avoid it and attain an internal quantum efficiency as high as 54%. Concerning ion implantation, the defects are identified before and after annealing. They disappear in the near-surface, which lead to an easier recovery of nanowires compared to bulk ZnO. However, a recovered material with activated acceptors is not obtained.

